This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

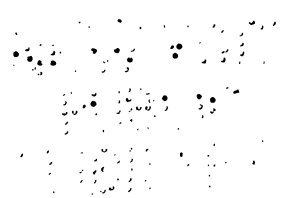
Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06906863 7

Journal
RRA

PKA



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÄT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE ZU BERLIN.

JAHRGANG 1842.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1842.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

PUBLIC LIBRARY

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÄT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE ZU BERLIN.

SECHS UND ZWANZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BERTELS, BERZELIUS, v. BIBRA, ELSNER, FICINUS, FRANKENHEIM, HERMANN, HOCHSTETTER, v. HUËNE, LAMPADIUS, LEHMANN, MESSERSCHMIDT, MÜLLER, SCHUBERT, SCHWEIZER, SUCKOW, ZEISE.

LEIPZIG 1842.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX
TILDEN FOUNDATIONS

Inhalt des sechs und zwanzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

	Seite
I. Ueber die Ausdehnung der Gase durch die Wärme. Von Regnault.	1
II. Chemische Untersuchung einiger Formen des Muschelkalkes, des bunten Sandsteines und eines Melaphyrs aus Franken. Von E. v. Bibra.	8
III. Vorkommen des Vanadins. Vom Prof. Ficinus.	35
IV. Ueber die Anwendung des Kautschuks als Verschlussmittel für verschiedene Geräthschaften, um diese vor dem Zutritt der Luft zu schützen. Von Chevreul.	35
V. Ueber das fossile Mehl der Chinesen. Von Payen.	42
VI. Notiz über das Nicotin oder das Alkali des Tabaks. Von Barral.	49
Nachschrift.	52
VII. Ueber die Oxydationsproducte des Leims. Von J. Persoz.	53
VIII. Ueber den Nicht-Isomorphismus des unterschwefligsauren und des schwefelsauren Natrons. (Brief von De la Provostaye.)	55
IX. Ueber das Romeïn, ein neues zu St. Marcel in Piemont gefundenes Mineral. Von Damour.	56
X. Tripoleënne. Von Marcel de Serres.	57
XI. Ueber die Chloressigsäure. Von L. H. F. Melsens.	57
XII. Ueber eine neue flüchtige Substanz, das Cyanoïl. Von Rossignon.	61
XIII. Literarische Nachweisungen.	63
Literatur.	—

Zweites Heft.

XIV. Ueber die Einwirkung des Wassers auf die Schwefelverbindungen der alkalischen Erden. Von H. Rose.	
1. Schwefelbaryum.	65
2. Schwefelstrontium.	75
3. Schwefelcalcium.	76
XV. Bemerkungen über einige neue organische Phosphorverbindungen. Von W. C. Zeise.	79
XVI. Das Regen- und Schneewasser in Hinterpommern, chemisch untersucht von C. Bertels.	89
XVII. Chemische Untersuchung des Moschus artificialis und eines neuen, im rectificirten Bernsteinöl aufgefundenen Oeles (Succinelaion). Von L. Elsner.	97
XVIII. Nachträgliche Bemerkung über die blaue und grüne Färbung der künstlichen Ultramarine. Von L. Elsner.	106
XIX. Untersuchungen über die metallischen Säuren. Von E. Frémy.	108
XX. Methode, den Essig auf seinen Gehalt zu prüfen. Von C. Wagenmann.	113
XXI. Einfache Darstellungsweise von chemisch reinem Kali und Natron. Von F. Schubert.	117
XXII. Ueber die Identität des Camphokreosots mit dem Carvacrol. Von Dr. Schweizer.	118
XXIII. Ueber die Indigverbindungen. Von Berzelius.	119
XXIV. Ueber einige neue Verbindungen aus der Reihe des Indigo. Von Laurent.	123
Erwiederung auf Poggendorff's literarische Vertheidigung. Von G. Suckow.	126

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX
TILDEN FOUNDATIONS

nhalt des sechs und zwanzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

. Ueber die Ausdehnung der Gase durch die Wärme. Von Regnault. 1
I. Chemische Untersuchung einiger Formen des Muschelkalkes, des bunten Sandsteines und eines Melaphyrs aus Franken. Von E. v. Bibra. 8
II. Vorkommen des Vanadins. Vom Prof. Ficinus. . . 35
V. Ueber die Anwendung des Kautschuks als Verschlussmittel für verschiedene Geräthschaften, um diese vor dem Zutritt der Luft zu schützen. Von Chevreul. 35
7. Ueber das fossile Mehl der Chinesen. Von Payen. . . 42
/I. Notiz über das Nicotin oder das Alkali des Tabaks. Von Barral. 49
Nachschrift. 52
/II. Ueber die Oxydationsproducte des Leims. Von J. Persoz. 53
/III. Ueber den Nicht-Isomorphismus des unterschwefligsauren und des schwefelsauren Natrons. (Brief von De la Provostaye.) 55
X. Ueber das Romeïn, ein neues zu St. Marcel in Piemont gefundenes Mineral. Von Damour. 56
. Tripoleënne. Von Marcel de Serres. 57
II. Ueber die Chloressigsäure. Von L. H. F. Melsens. . . 57
III. Ueber eine neue flüchtige Substanz, das Cyanoïl. Von Rossignon. 61
IIII. Literarische Nachweisungen. 63
Literatur. . . . . —

Zweites Heft.

IV. Ueber die Einwirkung des Wassers auf die Schwefelverbindungen der alkalischen Erden. Von H. Rose.
1. Schwefelbaryum. 65
2. Schwefelstrontium. 75
3. Schwefelcalcium. 76
V. Bemerkungen über einige neue organische Phosphorverbindungen. Von W. C. Zeise. 79
VI. Das Regen- und Schneewasser in Hinterpommern, chemisch untersucht von C. Bertels. 89
VII. Chemische Untersuchung des Moschus artificialis und eines neuen, im rectificirten Bernsteinöl aufgefundenen Oeles (Succin-Eupion). Von L. Elsner. 97
VIII. Nachträgliche Bemerkung über die blaue und grüne Färbung der künstlichen Ultramarine. Von L. Elsner. . . 106
IX. Untersuchungen über die metallischen Säuren. Von E. Frémy. 108
X. Methode, den Essig auf seinen Gehalt zu prüfen. Von C. Wagenmann. 113
XI. Einfache Darstellungsweise von chemisch reinem Kali und Natron. Von F. Schubert. 117
XII. Ueber die Identität des Camphokreosots mit dem Carvacrol. Von Dr. Schweizer. 118
XIII. Ueber die Indigverbindungen. Von Berzelius. . . 119
XIV. Ueber einige neue Verbindungen aus der Reihe des Indigo. Von Laurent. 123
XV. Erwiederung auf Poggendorff's literarische Vertheidigung. Von G. Suckow. 126

Drittes Heft.

XXVI. Ueber das überchlorsaure Aethyloxyd. Von Clark Hare und Martin H. Boyle. 1
XXVII. Ueber eine neue Verbindung von Chlor und Cyan. Von Jacob Stenhouse. 1
XXVIII. Ueber die Wirkung des Bleisuperoxyds auf Zimmtsäure und Salicin. Von Johann Stenhouse. 1
XXIX. Ueber die Zusammensetzung des Inulins. Von F. A. Parnell. 1
XXX. Ueber die Constitution der Harze. Von Jacob F. W. Johnston. 1
XXXI. Neue Platinverbindung. 1
XXXII. Neue Braunsteinprobe. Von A. Levol. 1
XXXIII. Mikroskopisch-chemische Analyse des Eiters. Von Dr. Lehmann und Dr. Messerschmidt. 1
XXXIV. Notiz über eine neue gefärbte Verbindung, hervorgebracht durch Verbindung von Eiweiss mit Kupferoxydhydrat und den Alkalien. Von Lassaigne. 1
XXXV. Ueber die organischen Phosphorverbindungen. Von Zeise. 1
XXXVI. Bericht über die Anwendung des Eisens im Marsh'schen Apparate und über den Eisenwasserstoff. Von Alph. Dupasquier. 1
XXXVII. Ueber die Einwirkung von Kaliumeisencyanür auf Jodsilber, welche ein sehr empfindliches photographisches Präparat liefert. Von R. Hunt. 1
XXXVIII. Ueber einige Beispiele von gehemmter chemischer Einwirkung. Von F. A. Parnell. 1
XXXIX. Ueber die verdampfende Kraft verschiedener Arten von Kohle. Von A. Fyfe. 1
Literatur. 1

Viertes Heft.

XL. Ueber das Hämatoxylin. Von O. L. Erdmann. . . . 1
XLI. Ueber die Indigprobe. Von H. Schlumberger. . . 1
XLII. Ueber das Rhamnin. 1
XLIII. Ueber die Einwirkung des Wassers auf die alkalischen Schwefelmetalle und auf die Haloïdsalze. Von H. Rose. 1
XLIV. Bericht über eine Arbeit des Hrn. Ebelmen: Untersuchungen über die Zusammensetzung und Anwendung der Gase der Hohöfen. 2
1) Ueber die Zusammensetzung der aufsteigenden Säule im Hohofen. 1
2) Theorie der Hohöfen. 1
3) Anwendung der Gase als Brennmaterial. 2
XLV. Verbrennung im luftverdünnten Raume. 2
XLVI. Ueber die Verbrennung des Anthracits und seinen Werth als Brennmaterial f. Dampfmaschinen u. andere Oefen. Von A. Fyfe. 2
Literatur. 2

Fünftes Heft.

XLVII. Ueber die Verschiedenheit der Form bei isomorphen Krystallen. Von M. L. Frankenheim. 2
1. Verbindungen isomorpher Krystalle in jedem Verhältnisse. -
2. Einfluss der Wärme auf die Krystallwinkel. . . 2
3. Die krystallische Reihe der Körper. 2
XLVIII. Ueber die Anwendung der Krystallkunde auf die Bestimmung der Mischungsgewichte. Von M. L. Frankenheim. 2

Seite

XLIX. Untersuchungen über die Ausdehnung der Gase. Von Regnault. Zweiter Bericht. 287
L. Ueber die Zusammensetzung der Luft. Von Dumas. . 294
LI. Zusammensetzung der Luft. Von Stas. 297
LII. Berichtigung der Proportionalzahl des Zinks. Von Jacquelain. 298
LIII. Beobachtungen über die Atomgewichte von Chlor, Silber und Kalium. Von Marignac. 304
LIV. Ueber das Atomgewicht des Chlors. Von Laurent. . 307
LV. Ueber künstlich gebildetes Spiegeleisen, durch einen Zusatz von Schwefel zu grauem Roheisen. Von v. Huëne. . 308
LVI. Ueber die Entstehung und Zusammensetzung des anderthalbkohlensauren Natrons. Von R. Hermann. . . . 312
LVII. Verfahren zur Bereitung von Ultramarinblau. Von Tiremon. 314
LVIII. Ueber die fette Substanz in der Milch, die Veränderungen, welche sie erleidet, und die Rolle, welche sie in der Ernährung spielt. Von Romanet. 315
LIX. Lilacin. 316
LX. Neue krystallographische Untersuchungen über die oxalsauren Salze. Von Provostaye. 318
LXI. Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Kupfers. Von Levol. . . . . —
LXII. Unterscheidung von Arsenik und Antimon. . . . 319
LXIII. Legirung zur Anfertigung von typographischen Lettern. —
LXIV. Literarische Nachweisungen. 320

Sechstes Heft.

LXV. Ueber die Krystallisation der glasartigen Silicate und die blaue Färbung der Eisenschlacken. Von J. Fournet. . 321
LXVI. Ueber Glasstöpsel. Von v. Ehrenberg. . . . 328
LXVII. Ueber Bleiweissbildung. Von C. Hochstetter.
1. Theorie der Bleiweissbildung. 338
2. Zusammensetzung der Bleiweisse. 344
3. Ueber basisch-kohlensaures Bleioxyd. 350
4. Ueber die deckenden Eigenschaften des Bleiweisses. . 352
LXVIII. Ueber ein leicht schmelzbares flussbeförderndes Hornblendegestein aus der Gegend von Grossdorfhain unweit Tharand. Von W. A. Lampadius. 354
LXIX. Notiz über die Silbererze von Chili und die Behandlung derselben, und über die Minen von natürlichem Silberamalgam zu Arqueros in Chili; Beschreibung einer neuen Mineralgattung und deren Behandlung nach amerikanischer Weise. Von Domeyko. 360
LXX. Bericht über das Vorkommen und die Gewinnung des Goldes in Brasilien. Von A. Pissis. 369
LXXI. Ueber die Analyse der natürlichen oder künstlichen mineralischen Schwefelwässer. Von Gerdy. . . . 371
LXXII. Analyse des Wassers der vier Hauptquellen, welche die Fontainen der Stadt Nancy speisen. Von H. Braconnot. 377
LXXIII. Reinigung der Schwefelsäure mit einem Atom Wasser zu genauen Analysen und gerichtlich-medicinischen Untersuchungen. Von Jacquelain. 379
LXXIV. Ueber die Beschaffenheit des Rückstandes, den das käufliche Zink bei Behandlung mit Wasser und Schwefelsäure lässt. Von Barruël. 383
Literatur. 384

Siebentes Heft.

Seite

LXXV. Ueber die Indigsäure und ihren Zusammenhang mit dem Salicin. Von R. F. Marchand. 385
LXXVI. Verfahren zur Bestimmung des wahren Indigogehaltes im käuflichen Indigo. Von L. S. Dana. 398
LXXVII. Chemische Untersuchung des Oeles aus der Leber von Raja clavata und Raja batis. Von Girardin und Preissier. 399
LXXVIII. Notiz über eine lösliche Verbindung, die sich durch Einwirkung des Kali's auf die unlösliche Verbindung von schwefelsaurem Eisenoxyd und Albumin bildet. Von Lassaigne. 403
LXXIX. Darstellung der Ueberchlorsäure aus dem überchlorsauren Kali. Von Ad. Nativelle. 405
LXXX. Ueber die Bildung des Cyans. 407
LXXXI. Ueber Bereitung des feinzertheilten, sogenannten Dampfcalomels. Von Soubeiran. 414
LXXXII. Einwirkung des Wasserdampfes auf Quecksilberchlorür. Von J. Righini. 416
LXXXIII. Krystallographische und chemische Untersuchung des Villarsits. Von Dufresnoy. 417
LXXXIV. Notiz über die Puzzuolanerden. Von Vicat. . . 418
LXXXV. Ueber den Gebrauch alkalischer Mineralwässer mit Rücksicht auf Steinleiden. Von Longchamp. . . . 421
LXXXVI. Einwirkung des Naphtalin auf fette Körper; Asparamid im Runkelrübensaft; salpetersaures Ammoniak im Wollkraut. Von Rossignon. 423
LXXXVII. Ueber den Isomorphismus des Oxamethans und des Oxamethylans. Von de la Provostaye. 425
LXXXVIII. Untersuchungen über die Verdauung. Von Bouchardat und Sandras. 427
LXXXIX. Ueber die Mittel, die Verfälschung der käuflichen Oele zu erkennen. Von Heidenreich. 429
Bericht über die Arbeit von Heidenreich, im Namen des chemischen Comité der Société industrielle zu Mühlhausen, von Penot. 436
Nachschrift. 440
XC. Ueber basisches Jodzink. Von W. Chr. Müller. . . 441
XCI. Ueber das Atomgewicht des Lanthans. Von Choubine. 443
Nachschrift der Redaction, das neue Metall Didym betreffend. 444
XCII. Bericht über die Vergiftung mit Antimon und die Schwierigkeiten, welche seine Anwesenheit bei Arsenikvergiftungen herbeiführen kann. Von Danger und Flandin. . . 446
Literatur. 448

Achtes Heft.

XCIII. Ueber die Zusammensetzung des Wassers. Von Dumas. 449
XCIV. Ueber die Atomgewichte des Wasserstoffes und des Calciums. Von O. L. Erdmann und R. F. Marchand. . 461
XCV. Ueber die Einwirkung der glühenden Metalle auf das ölbildende Gas. Von R. F. Marchand. 478
XCVI. Umwandlung der Zimmtsäure in Hippursäure im thierischen Organismus. Von O. L. Erdmann und R. F. Marchand. 491
XCVII. Ueber die Verbindung des Rohrzuckers mit den Basen. Von E. Soubeiran. 498
XCVIII. Krystallisirtes Rose'sches Metall. Von R. F. Marchand. 510
XCIX. Literarische Nachweisungen. 511

I.

Ueber die Ausdehnung der Gase durch die Wärme.

Von

REGNAULT *).

(Compt. rend. T. XIV. Nr. 5. p. 204. 1842.)

——— Da der alte Ausdehnungscoëfficient für die Gase um $\frac{1}{37}$ unrichtig befunden worden ist, so ist klar, dass man nicht mehr als ausgemacht annehmen darf, dass alle Gase denselben Ausdehnungscoëfficienten haben; neue Versuche sind nothwendig, um zu entscheiden, ob dieses Gesetz im strengsten Sinne oder nur annäherungsweise wahr sei. Ich habe Versuche mit Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxydgas, Kohlensäure, schwefliger Säure, Cyan, Stickstoffoxydul, Chlorwasserstoffgas und Ammoniak angestellt. Die grösste Anzahl dieser Versuche wurde nach dem Verfahren II, einige jedoch nach dem Verfahren IV angestellt.

Ich habe in einer Uebersicht die nach der zweiten Methode an den verschiedenen Gasen erhaltenen Resultate zusammengestellt.

1) Stickstoff	1,36675		
	1,36686		
	1,36685	—	1,36682.
2) Sauerstoff	%.		
3) Wasserstoff	1,36692		
	1,36682		
	1,36677		
	1,36662	—	1,36678.

*) Vergl. d. Journ. Bd. XXV. 170 u. 298 (Nr. 3. 4. 5).

4) Kohlenoxyd	1,36647		
	1,36686	—	1,36667.
5) Kohlensäure	1,36844		
	1,36981		
	1,36913		
	1,36848	—	1,36896.
6) Cyan	1,36792		
	1,36850	—	1,36821.
7) Stickstoffoxydul	1,36768		
	1,36780		
	1,36742	—	1,36763.
8) Schwefl. Säure	1,36738		
	1,36667		
	1,36645		
	1,36734	—	1,36696.
9) Chlorwasserstoffgas	1,36800		
	1,36825	—	1,36812.
10) Ammoniak	%		

Ich will einige Worte hinzufügen über die Art, wie jedes Gas bereitet wurde.

1) *Stickstoff.* Dieses Gas erhielt ich dadurch, dass ich die Luft ihres Sauerstoffes beraubte, indem ich dieselbe durch eine gläserne mit Kupferdrehspänen angefüllte und bis zur Rothglühhitze erwärmte Röhre streichen liess. Die Röhre stand in Verbindung mit der Luftpumpe. Wenn nun der Ballon leer gepumpt war, wurde der Hahn allmählig geöffnet. Die Luft liess, indem sie über das glühende Kupfer strich, ihren Sauerstoff fahren und gab ihre Feuchtigkeit ab, wenn sie darnach durch die Trocknungsröhren ging.

2) *Sauerstoff.* Ich habe über den Sauerstoff verschiedene Versuche angestellt, aber sie haben mir so abweichende Zahlen gegeben, dass es unmöglich war, dieselben zu benutzen. Quecksilber darf man mit Sauerstoff, selbst eine sehr kurze Zeit, nicht in Berührung lassen, ohne dass dasselbe einen Theil des Gases absorbirt. Seine Oberfläche zeigt sehr bald die Eigenschaften von oxydirtem Quecksilber und hinterlässt an dem Glascylinder Spuren.

Dasselbe zeigt sich an dem Quecksilber, wenn es mit der Luft in Berührung bleibt, aber die Veränderung geht in die-

sem Falle viel langsamer vor sich, es bedarf sogar einer mehrwöchentlichen Berührung, damit jene merklich werde.

Der Sauerstoff war bereitet durch Erhitzen von chlorsaurem Kali.

3) *Wasserstoff.* Dieses Gas war gewonnen durch Behandlung von Zink mit verdünnter Schwefelsäure. Es ging, bevor es zu der Pumpe und dem Trockenapparate kam, durch zwei Röhren von 1 Meter Länge, angefüllt mit Bimsstein, der mit kaustischer Kalilauge getränkt war, und durch eine dritte Röhre voll Bimsstein, der mit einer Auflösung von schwefelsaurem Silber getränkt war. In dieser Weise trat das Gas am Ende völlig geruchlos heraus. Die Anwendung jener zwei Röhren mit kaustischem Kali ist wesentlich, um die geringe Menge von riechenden Oeldünsten aufzunehmen, die das Wasserstoffgas immer enthält und die im Stande sind, die Ausdehnung des Gases in merklicher Weise abzuändern. So gab zum Beispiel ein Versuch, bei dem das Wasserstoffgas blos einen mit Wasser angefüllten Waschapparat durchstrich, als Ausdehnungscoëfficienten die Zahl 0,3686; ein zweiter Versuch, bei dem die Waschflasche Kalilauflösung enthielt, gab die Zahl 0,3679.

4) *Kohlenoxydgas* wurde bereitet durch Zersetzung der Oxalsäure mittelst concentrirter Schwefelsäure; das Gas ging durch eine Flasche, welche eine Auflösung von kaustischem Kali enthielt, um die Kohlensäure aufzunehmen, dann durch eine lange Röhre voll Bimsstein, der auch mit Kalilauge getränkt war, dann trat es in den Trockenapparat.

5) *Kohlensäure* wurde erhalten durch Zersetzung von weissem Marmor mittelst Salzsäure. Das Gas strich durch einen mit Wasser gefüllten Waschapparat und von da in den Trockenapparat.

6) *Cyan.* Dieses Gas wurde bereitet durch Zersetzung des Cyanquecksilbers in einer kleinen Glasretorte über Feuer, es ging durch ein Flasche voll concentrirter Schwefelsäure, die mit einer Sicherheitsröhre versehen war und dazu diente, den Eintritt des Gases zu reguliren.

7) *Stickstoffoxydul.* Das Stickstoffoxydul war bereitet durch Zersetzung von salpetersaurem Ammoniak in einer Retorte über Feuer. Ehe das Gas in die Trockenröhren gelangte,

musste es durch eine mit Eisenvitriollösung angefüllte Waschflasche streichen.

8) *Schweflige Säure.* Dieses Gas wurde dargestellt durch Erhitzung von Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure, durchstrich dann eine mit concentrirter Schwefelsäure angefüllte Waschflasche und darnach den gewöhnlichen Trockenapparat.

9) *Chlorwasserstoffgas* wurde erhalten aus Seesalz und Schwefelsäure, ging dann durch eine mit concentrirter Schwefelsäure angefüllte Flasche und zwei Röhren voll Bimsstein, mit derselben Säure getränkt.

Die Versuche mit Chlorwasserstoffgas haben nichts Besonderes gezeigt, das Quecksilber behielt seine glänzende Oberfläche, jedoch kann ich den gewonnenen Resultaten kein unbedingtes Vertrauen schenken. Denn das Quecksilber scheint zwar von der Chlorwasserstoffsäure allein nicht angegriffen zu werden, aber augenblicklich, sobald das Gas mit Sauerstoff gemengt ist. Darnach begreift man, dass einige Tausendtheile Luft, wenn sie in dem Ballon mit dem Chlorwasserstoffgas gemengt sind, genügen, um eine merkliche Absorption des Gases und dem zufolge eine Störung in der Ausdehnung hervorzurufen.

10) *Ammoniakgas* wurde dargestellt durch gelinde Erwärmung einer wässerigen Auflösung dieses Gases. Es strich durch eine Röhre von 1 Meter Länge, die mit Stücken von kaustischem Kali angefüllt war.

Das Ammoniakgas hat mir die am meisten abweichenden Zahlen gegeben. Das Quecksilber schien an seiner Oberfläche ziemlich tief verändert und hinterliess beim Laufen einen Schwanz, so dass offenbar eine Absorption des Gases stattgefunden hatte, ohne dass ich im Stande gewesen wäre, mir über die chemische Reaction Rechenschaft zu geben, die in diesem Falle stattgefunden hatte.

Ich fand nach einander die Zahlen 0,370; 0,371; 0,373, je nachdem das Gas kürzere oder längere Zeit mit dem Quecksilber in Berührung geblieben war.

Man sieht aus der obigen Uebersicht, dass Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxydgas offenbar denselben Ausdehnungscoëfficienten haben wie die Luft, unter den Umständen, unter

welchen die Versuche angestellt wurden, d. h. wenn die Gase bei der Temperatur des siedenden Wassers unter dem Atmosphärendruck und bei der Temperatur des schmelzenden Eises unter einem Druck von ungefähr 550 Mm. sich befinden.

Die Kohlensäure, das Stickstoffoxydul und Cyangas zeigen dagegen unter denselben Umständen einen viel höheren Ausdehnungscoëfficienten. Das schwefligsaure Gas hat etwas höhere Zahlen ergeben, als die früheren Gase lieferten, aber der Unterschied ist so klein, dass man ungewiss ist, ob man ihn nicht den unvermeidlichen Fehlern in den Versuchen zuschreiben soll.

Ich spreche nicht vom Chlorwasserstoffgas, denn ich betrachte die bei diesem Gase erhaltenen Zahlen als wenig gewiss.

Meine Versuche scheinen also zu zeigen, dass die Gase unter denselben Umständen nicht genau denselben Ausdehnungscoëfficienten haben. Dieser Coëfficient variirt für die von mir untersuchten Gase und bei den Umständen, unter welchen ich meine Versuche anstellte, von 0,3665 bis 0,3685.

Diese Abweichung kann dem Umstande nicht zugeschrieben werden, dass einige dieser Gase bei der Temperatur des schmelzenden Eises und einem Drucke von 0,550 Mm. ihrem Liquefactionspuncte sehr nahe sind; denn die schweflige Säure ist von diesen Gasen dasjenige, welches am leichtesten flüssig wird, und doch ist der Ausdehnungscoëfficient desselben viel geringer als der der Kohlensäure, welche bei 0° sich noch über 90° vom Puncte des Flüssigwerdens entfernt findet.

Diese Modification, welcher man eins der schönsten Gesetze der Physik unterwerfen muss, schien mir zu bedeutend, als dass ich nicht hätte suchen sollen, sie durch andere Experimente zu bestätigen.

Ich begann damit, mehrere Bestimmungen nach dem Verfahren Nr. IV zu machen, wobei ich genau denselben Apparat anwandte als bei der atmosphärischen Luft.

Ich habe an der Kohlensäure folgende Resultate erhalten:

Erste Periode	1,36831
	1,36857
Mittel	1,36844.

Zweite Periode	1,36846
	1,36866
Mittel	1,36856.

Diese Versuche geben sehr nahe dieselbe Zahl als die, welche nach dem Verfahren II gefunden wurde.

Ein Versuch, den ich mit Stickstoffoxydul anstellte, gab mir:

Erste Periode	$1+100\alpha=1{,}36701$
Zweite Periode	$1+100\alpha=1{,}36797$
Mittel	$=1{,}36749.$

Das Mittel aus den Resultaten der oben angeführten Versuche, die nach dem Verfahren II angestellt waren, ist 1,36763.

Wir haben gesehen, dass das Verfahren Nr. II für den Coëfficienten der schwefligen Säure eine Zahl gab, die ziemlich dieselbe mit der für die Luft gefundenen Zahl ist. Ich wollte mich versichern, dass dieser Coëfficient nicht grösser werde, wenn man unter grösserem Drucke arbeite.

Die schweflige Säure gab mir:

Bei 0° unter dem Drucke:	Bei 100° unter d. Drucke:	
Mm.	*Mm.*	
545,67	742,08	1,36689
742,49	1010,49	1,36777
772,28	1052,14	1,36907
901,06	1234,35	1,37413.

Der Ausdehnungscoëfficient der schwefligen Säure wächst also in einer sehr entschiedenen Weise nach Maassgabe, wie der Druck, dem das Gas unterworfen ist, bedeutender wird. Es ist wahrscheinlich, dass dasselbe bei allen zusammengesetzten Gasen stattfindet, bei denen man nicht in aller Strenge das Volumengesetz wahrnimmt, oder die nicht genau dem Mariotte'schen Gesetze folgen.

Eine ähnliche Abänderung tritt bei der Kohlensäure heraus, obgleich in einer weit weniger entschiedenen Weise. Wir haben gesehen, dass das auf dieses Gas angewandte Verfahren Nr. IV lieferte:

Druck bei 0°.	Druck bei 100°.	
554,89	756,52	1,36831
555,47	757,54	1,36857
758,47	1034,47	1,36846
759,10	1034,61	1,36866.

Der Unterschied ist nicht merklich, aber ein unter höherem Drucke angestellter Versuch ergab:

Druck bei 0°.	Druck bei 100°.	
901,09	1230,37	$1+100\alpha=1,36943$.

So ist der Ausdehnungscoëfficient des kohlensauren Gases bedeutend viel höher geworden.

Ich habe einen Apparat zusammengestellt, durch welchen man unmittelbar die ungleiche Ausdehnung der Gase deutlich macht und der dazu dienen kann, dieselbe mit Genauigkeit zu messen; dieser Apparat ist eine Art von Differenzthermometer. Ein in dieser Art mit Kohlensäure und atmosphärischer Luft angestellter vergleichender Versuch gab:

$$\Delta h = 1,48 \text{ Mm.}, \quad H = 757,20;$$

folglich:

$$\Delta\alpha = \frac{1,48 \text{ Mm.}}{757,20} = 0,002 \text{ ungefähr},$$

d. h. der Ausdehnungscoëfficient der Kohlensäure ist ungefähr um 0,002 höher als der der atmosphärischen Luft, was denselben auf 0,3685 bringt, was auch wirklich die oben von uns gefundene Zahl ist.

Um die Genauigkeit jenes Differenzapparates zu bestätigen, füllte ich die beiden Ballons mit trockner Luft. Dann fand ich:

$$\Delta h = 0,08 \text{ Mm.}$$

Dieser Unterschied deutet wahrscheinlich darauf, dass die Röhren nicht auf's Genaueste adjustirt waren, aber er ist vollständig zu vernachlässigen.

Um die Darlegung der von mir über Ausdehnung der Gase angestellten Versuche zu vervollständigen, habe ich nur noch die Versuche mitzutheilen, die ich über die Ausdehnung unter viel schwächerem oder viel stärkerem als dem atmosphärischen Drucke und über die Vergleichung des Luft- und Quecksilberthermometers angestellt habe. Das wird der Gegenstand eines Berichtes sein, den ich nächstens der Academie mittheilen werde.

Anmerkung. Die ganze Frage über die Verschiedenheit der von Gay-Lussac, Rudberg, Regnault und Magnus gefundenen Ausdehnungscoëfficienten der Gase wird von dem Physiker Lamé *(Comptes rendus, Janvier 1842, p. 37)* dadurch beantwortet, dass in einem Vierteljahrhundert seit Gay-Lussac's Versuchen der Druck des Aethers in einem Verhältnisse zugenommen habe, welches 8 bis 9 Zehnteln eines Millimeters Quecksilberhöhe entspreche. Da aber bei Versuchen immer ein Fehler möglich ist, ja die Nothwendigkeit eines solchen bei dem von Gay-Lussac angewandten Apparate von Magnus und Regnault aus *denselben* Gründen nachgewiesen, von Letzterem sogar durch directe Versuche dargethan ist, so heisst es wohl mehr den Knoten zerhauen als auflösen, wenn man eine Erklärung wie die obige zulässt.

Wie despotisch aber überhaupt Herr Lamé seinen Aether herrschen lasse, geht daraus hervor, dass er durch den Aether nicht nur Licht, Elektricität und Wärme sammt allen Erscheinungen der Chemie bewirkt, sondern sogar die Cohäsion der festen durchsichtigen Körper:

(Comptes rendus, Janvier 1842, p. 36): Cette pression (de l'éther) doit surpasser en grandeur la cohésion de tous les solides transparents, car c'est elle, qui les maintient, comme la pression atmosphérique maintient les liquides, qui se vaporiseraient dans le vide. —

II.

Chemische Untersuchung einiger Formen des Muschelkalkes, des bunten Sandsteines und eines Melaphyrs aus Franken.

Vom

Freiherrn E. v. BIBRA.

Vor einiger Zeit habe ich in diesem Journ., Bd. XIX. 21. 80, die Ergebnisse einiger Analysen bekannt gemacht, welche ich mit Gesteinen anstellte, die vorzugsweise dem fränkischen Keuper angehörten.

Im Nachstehenden folgen nun die Analysen verschiedener

Muschelkalke, einiger Glieder des bunten Sandsteines und eines Melaphyrs, der an mehreren Orten in der Nähe des Steigerwaldes den Muschelkalk und Keuper durchbricht.

Gang der Untersuchungen.

Was das Verfahren betrifft, welches bei diesen Analysen angewandt wurde, so war dasselbe, bedingt durch die wenig complicirte Zusammensetzung der untersuchten Substanzen, sehr einfach. Die Kalkgesteine wurden im fein gepulverten Zustande längere Zeit hindurch mit concentrirter Salzsäure digerirt und die verdampfte Säure stets durch neue ersetzt. Die Lösung wurde hierauf zur Trockne verdampft, mit Säure befeuchtet, nach einiger Zeit in Wasser gelöst und filtrirt. Der Rückstand auf dem Filter verhielt sich fast in allen Fällen als reine Kieselerde, welche zwar anfänglich etwas dunkel war, sich indessen vollkommen weiss brannte. Aus dem Filtrate wurden durch Aetzammoniak die Thonerde und das Eisenoxyd zusammen niedergeschlagen und hierauf durch Kalilauge getrennt, die Thonerde durch kohlensaures und das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt. Die von dem vereinten Niederschlage der Thonerde und des Eisenoxyds abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit kleesaurem Ammoniak behandelt und der kleesaure Kalk durch Glühen in kohlensauren umgewandelt.

Die Talkerde wurde in den meisten Fällen durch phosphorsaures Natron, einige Male aber auch durch Kochen mit kohlensaurem Kali ausgeschieden.

Das Alkali wurde bestimmt, indem die fein gepulverten Gesteine längere Zeit hindurch mit Säure digerirt und sodann Kalkerde und Talkerde, wie oben angeführt worden, abgeschieden wurden. Die hierauf zur Trockne abgedampfte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure behandelt, abermals abgedampft und mit kohlensaurem Ammoniak geglüht. Es wurde sodann die Masse wieder in Wasser gelöst und durch essigsaure Baryterde die Schwefelsäure ausgefällt, filtrirt, zur Trockne gebracht und geglüht. Das durch Zersetzung der essigsauren Salze entstandene kohlensaure Alkali wurde hierauf durch heisses Wasser ausgezogen. Die so erhaltenen Lösungen wurden theils durch eine weingeistige Natriumplatinchlorid-Lösung auf Kali geprüft, theils wurde ein anderer Theil der wieder zur Trockne gebrachten Flüssigkeit vor der Wasserstoffgasflamme geprobt.

Die Schwefelsäure wurde durch Chlorbaryum in besonders angestellten Versuchen bestimmt, der Wassergehalt durch Glühen einer gewogenen Menge des Gesteinpulvers. Keine der angewandten Proben war mehr bergfeucht, indem alle längere Zeit hindurch an einem mässig erwärmten Orte aufbewahrt wurden, ehe sie zur Untersuchung angewandt wurden.

Bei den Sandsteinen und den Mergelschichten derselben bin ich im Allgemeinen auf *die* Weise verfahren, dass ich das zerstossene Gestein mit Säure digerirte, filtrirte und nach dem gehörigen Waschen des Rückstandes denselben zu verschiedenen Malen mit kohlensaurem Natron kochte, mit vielem Wasser verdünnte und kochend heiss filtrirte. Hierauf wurde mit Säure übersättigt, verdampft, wieder in Wasser gelöst und filtrirt. Es ergab sich hier und da ein kleiner Kieselerdegehalt, welcher als zum Bindemittel gehörig angesehen wurde. Der auf dem Filter erschienene Quarzsand wurde als solcher in Rechnung gebracht.

Das Bindemittel wurde auf dieselbe Weise zerlegt, wie es bei den Kalkgesteinen angegeben wurde. Befand sich übrigens Kieselerde im Bindemittel, so war sie fast gänzlich schon in dem in Säure löslichen Theile enthalten und wurde aus diesem auf die gewöhnliche Weise ausgeschieden. Die Ausbeute der durch Kochen mit kohlensaurem Natron erhaltenen Kieselerde war stets sehr gering.

Die angegebenen Resultate sind stets das Mittel von drei oder mehreren Versuchen, und es wurden solche, bei welchen zu grosse Differenzen auf einen Arbeitsfehler schliessen liessen, verworfen und wiederholt.

Andeutungen über das Gebirge.

So wenig es früher in der oben erwähnten Arbeit über das Keupergebirge meine Absicht gewesen war, eine geognostische Schilderung des Gebirges geben zu wollen, eben so wenig ist diess gegenwärtig der Fall, sondern ich will blos die chemischen Verhältnisse, in sofern mir solche durch Analysen bekannt geworden sind, verfolgen, und ich werde daher dasjenige, was ich über das Gebirge selbst, als solches betrachtet, zu sagen habe, so kurz als möglich zusammendrängen.

Die Formen des Muschelkalkes, so weit sie in der Umge-

lung Schweinfurts durch Steinbrucharbeit aufgeschlossen sind, scheinen ohne Zweifel der obern Abtheilung des Muschelkalkes anzugehören. Ob jene Schichten, welche in der Rhön dem bunten Sandstein an manchen Orten aufgelagert sind, und die, welche das genannte Gestein bei Lohr und bei Karlstadt bedecken, dem Wellenkalke angehören oder nicht, will ich nicht entscheiden; besonders aber von den Ablagerungen bei Karlstadt möchte ich dieses glauben. Der obere, dünn geschichtete Kalkstein, der sich besonders durch das Ausbleichen an der Atmosphäre auszeichnet und der neben Spuren von Kupfergrün und kleinen Beimengungen von Bleiglanz auch Saurierknochen führt, tritt an mehreren Orten in der Nähe des Steigerwaldgebirges theils zu Tage, theils bildet er das Liegende der untersten Keuperschichten. Die Lagerungsverhältnisse bei Sennfeld, Wippfeld und in den Brüchen bei Schweinfurt und Mainberg zeigen zwar nicht diese *oberste* Lage, aber sie gehören dennoch den oberen Schichten an. Dünne graue Mergel, mehr oder weniger dunkel gefärbt, bisweilen gelblich, wechseln mit Bänken eines 1—4′ mächtigen festen Kalksteines. Diese Mergelschichten, welche öfters an der Luft leicht zerfallen, sind nicht selten dolomitisch, und an einigen Stellen findet sich in ihnen Schwefelkies eingesprengt.

In den stärkeren Bänken finden sich Drusen, die mit Kalkspath ausgekleidet sind, bisweilen auch mit Braunspath. Kalkspathadern durchziehen oft längere Partien dieses Gesteines, und eben so sind Risse und kleine Spalten desselben öfters mit Eisenoxyd ausgefüllt. So findet man ferner in den Brüchen von Sennfeld Spalten des Gesteines, welche von nussbrauner Farbe bis in die schönsten Abstufungen von Roth, Grün und Blau spielen. Das Mikroskop und mikrochemische Untersuchungen haben mir gezeigt, dass diese glänzenden Farben durch unzählige mikroskopische Krystalle von Spatheisenstein hervorgebracht werden, welche theils die gewöhnliche braune Farbe besitzen, theils bunt angelaufen sind und in höchst dünner Schicht die Spalten des Gesteines bekleiden.

Die schlangen- und wurmförmigen Absonderungen, welche für die obere Abtheilung des Muschelkalkes bezeichnend sind, fehlen ebenfalls nicht, und bei einer oft sehr bedeutenden Länge wechseln sie von einem Durchmesser von 3—4‴ bis zu 8—10″.

Was die Versteinerungen betrifft, in sofern ich solche vorzugsweise mit Hülfe von Bronn's *Lethaea geognostica* habe bestimmen können, so finden sich in der von mir im Umkreise von mehreren Stunden mit ziemlicher Genauigkeit durchsuchten Umgegend Schweinfurts:

Terebratula vulgaris. — Zwei Arten von *Ostrea.* — *Pecten laevigatus. Pecten discitens.* — *Plagiostoma striatum.* — *Plagiostoma lineatum.* — *Avicula socialis.* — *Myacites elongatus.* — *Turbinites dubius.* — *Nautilus bidorsatus.* — *Ceratites nodosus. Ceratites?* vielleicht *C. bipartitus*, wenigstens scheint er mir vollkommen der in der *Lethaea* gegebenen Beschreibung dieser Art gleich zu kommen. Von *Ophiura* habe ich ein einziges Exemplar finden können; es ist ein ziemlich wohl erhaltener Abdruck auf einem Bruchstücke von *Nautilus bidorsatus.* Nur zwei Arme des Thieres sind noch als eigentliche Versteinerung übrig und in Kalkspath übergegangen. Es ist nicht die in der *Lethaea* angegebene Art *Ophiura scutellata.* Der Körper, bedeckt mit 5 Täfelchen, hat 3‴ im Durchmesser, die Arme, über 1″ lang, sind kaum 0,5‴ breit.

Saurierreste kommen nicht selten vor. So habe ich eine *Scapula* gefunden von 8″ Länge und am untern breitern Theile 3″ Breite. Sie ist oben 6‴, an den übrigen Theilen nur 2‴ dick. Dieses Schulterblatt, so wie ein Theil der Röhrenknochen, welche ich gefunden habe, sind im Bruche blaugrau, auf der Oberfläche aber braun und fein gestreift oder gefurcht, so dass sie auf den ersten Blick Calamiten ähnlich sehen. Ich habe einige derselben untersucht und sie fast grösstentheils aus *phosphorsaurer Kalkerde* bestehend gefunden. Andere Reste von Sauriern sind auf der Aussenfläche schwach gelblich gefärbt und nur kaum merklich gestreift. Wirbel werden ebenfalls bisweilen gefunden. Von Zähnen habe ich bis jetzt nur einen einzigen gefunden, den ich mit Gewissheit für den eines Saurier halten möchte.

Fischreste sind in einigen wenigen Lagen sehr häufig, während man in den meisten anderen keine Spur von ihnen findet. Sie bestehen aus einer grossen Menge von gestreiften eckigen Schuppen, aus nicht selten dazwischen liegenden Zähnen von verschiedener Form und aus einer Menge undeutlicher Ueberreste und Bruchstücke, welche sich wohl schwer bestimmen

lassen, die aber für den Versteinerungskundigen nicht ohne Interesse sein dürften.

Von Zähnen kommen kegelförmige vor, 1 bis zu 1½‴, welche bis zu ⅔ ihrer Länge fein gestreift sind. Sie sind schwarz gefärbt, während der obere glatte Theil gelblich oder wenigstens heller gefärbt ist. Vielleicht dem Geschlechte *Saurichthys Agassiz* angehörig, ziemlich häufig.

Dann flache längliche, wie die vorigen mit Schmelz überzogene Zähne von meist 2‴ Länge, mit einer Längenfalte und vielen in diese auslaufenden Querfalten. Ich habe blos 2 Exemplare dieser Art gefunden, zweifle aber nicht, dass sie dem *Aerodus Gaillardati* angehören. *Bronn's Lethaea, tab. XIII. Fig. 18. p. 187.*

Ferner Zähne, die ich für einer *Hybodus*-Art angehörig halte. Diese Zähne bestehen aus einem Haupt- und mehreren kleinen Nebenkegeln und sind, jedoch nur schwach, gestreift. *Bronn's Lethaea, tab. XI. Fig. 18. p. 187.* Den grössten Theil der oben angegebenen Mollusken habe ich ebenfalls in der Rhöne und in dem Muschelkalke Frankens überhaupt gefunden. Ferner noch in der Rhöne, bei Rüdenschwinden Stylolithen und bei Mühlbach, unfern Karlstadt, Säulenglieder von *Encrinites liliiformis.*

Was die zur Analyse verwandten Gesteine des bunten Sandsteines betrifft, so gehören die der Rhöne wohl den oberen und mittleren Formen an. Bei Karlstadt, wo man an einigen Stellen die Auflagerung des Muschelkalkes auf den bunten Sandstein beobachten kann, kann diess bestimmt nachgewiesen werden, während die in der Umgegend von Aschaffenburg dem Zechstein aufgelagerten Formen den untersten Schichten anzugehören scheinen. Nach Kittel *) beginnt dort die unterste Lage des bunten Sandsteines mit rothem Schieferthon, der das Dach des Zechsteines bildet. Dann folgt der eigentliche bunte Sandstein, der gegen unten Glimmer und Feldspathkörnchen führt, gegen oben aber, wo er sich dem Muschelkalke nähert, ein mergeliges Bindemittel hat. Versteinerungen sind nach Kittel's Angabe in dem bunten Sandsteine von Aschaffenburg noch

*) Skizze der geognostischen Verhältnisse der nächsten Umgebung von Aschaffenburg. Von M. B. Kittel. 1840.

keine gefunden worden. So viel ich weiss, ist diess der nämliche Fall mit den Sandsteinen des Spessarts, den bei Lohr und Karlstadt zu Tage gehenden und denen der Rhöne. Ich habe zwar in der Nähe des Kreutzberges ein Exemplar gefunden, welches mit einigem guten Willen für den Ueberrest eines fossilen Knochens gehalten werden könnte, allein ich lege keinen grossen Werth auf diesen Fund.

Ergebnisse der Analysen.

Reihe des Muschelkalkes.

Muschelkalk von Sennfeld.

Das Gestein geht hier zu Tage, oder ist doch wenigstens nur von dünnen Lagen Ackererde bedeckt. In etwa 10—11 Schichten, welche sich in den durch Steinbrecharbeit aufgeschlossenen Durchschnitten beobachten lassen, wechseln mergelige Schichten des Gesteines von einigen Zollen Mächtigkeit mit derben festen Bänken von 2—3′. In diesen letzteren kommen *vorzugsweise* die fossilen Ueberreste vor, besonders die Fischreste; doch finden sich auch zwischen den etwas stärkeren mergeligen Lagen fossile Mollusken.

Mergelige Schicht (mit hie und da eingesprengtem Schwefelkies, dunkelgrau). Spec. Gew. = 2,695.

Kieselerde	5,8
kohlensaure Kalkerde	41,1
kohlensaure Talkerde	44,8
Thonerde	3,7
Eisenoxydul	1,3
Wasser	2,4
Schwefelsäure, Natron, Chlorverbindung, Verlust	0,9
	100,0.

Mergelige Schicht (höchst dünn geschichtet, schieferig, an der Luft zerfallend, dunkelgrau). Spec. Gew. = 2,624.

Kieselerde	47,0
kohlensaure Kalkerde	10,2
kohlensaure Talkerde	11,5
Thonerde	13,8
Eisenoxyd mit wenigem Oxydul	11,0
Wasser	5,5
Spur von Chlorverbindung, Natron, Schwefelsäure	1,0
	100,0.

Lage festen Kalksteines (1' mächtig, blaugrau). Sp. Gew. = 2,731.

Kieselerde	6,5
Thonerde und Eisen	1,9
kohlensaure Kalkerde	88,0
kohlensaure Talkerde	1,3
Wasser	0,6
Kali, Natron, Schwefelsäure, Chlorverbindung	1,7
	100,0.

Mergelige Schicht (unter der vorhergehenden liegend, grau, 6—8" mächtig). Spec. Gew. = 2,683.

Kieselerde	9,9
kohlensaure Kalkerde	68,3
kohlensaure Talkerde	8,1
Thonerde	7,5
Eisenoxyd mit Eisenoxydul	3,4
Wasser	1,6
Natron, Spur von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlorverbindung, Verlust	1,2
	100,0.

Lage festen Kalksteines (wieder tiefer liegend, blaugrau, 2' mächtig). Spec. Gew. = 2,634.

Kieselerde	3,2
kohlensaure Kalkerde	90,1
kohlensaure Talkerde	2,4
Thonerde und Eisenoxyd	1,6
Wasser	0,7
Natron, Kali, Schwefelsäure, Spur v. Phosphorsäure, Chlorverbindung	1,2
	100,0.

Ich kann hier nicht umhin, mit einigen Worten eines Mineralwassers zu gedenken, welchem man erst in neuester Zeit eine vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt hat, obschon dessen Heilkraft sich schon früher in verschiedenen Fällen bewährt hatte, und welches zu guten Hoffnungen zu berechtigen scheint. Es sind diess zwei Quellen, welche bei dem Dorfe Sennfeld, unweit einiger flachen Hügel, in reichlicher Fülle aus dem Boden hervorbrechen und welche erst jüngst durch den jetzigen Besitzer der Quelle dauerhaft und zweckmässig gefasst worden sind. Beide Quellen verdanken, wenn nicht ihre Entstehung, doch wenigstens einen grossen Theil ihrer Bestandtheile den

Gesteinen, aus welchen die Hügel bestehen, aus deren Fuss sie entspringen und von welchen ich so eben einige Analysen mitgetheilt habe.

Die Quellen selbst hat mein Freund Juch, Rector an der königl. Gewerbsschule zu Schweinfurt, untersucht und mir die Erlaubniss gegeben, das hier folgende Resultat seiner Analysen mitzutheilen.

Quelle I. (Eisensäuerling.)

Mittlere Temperatur: +11° R. — Spec. Gew. = 1,050.

1000 Gr. Wasser gaben 1,500 Gr. feste Bestandtheile, und diese enthielten:

Kohlensaure Kalkerde	0,70
kohlensaure Talkerde	0,92
schwefelsaure Kalkerde	0,20
schwefelsaure Talkerde	0,08
Chlorkalium	0,02
Chlornatrium	0,30
Chlormagnium	0,04
phosphorsaure Talkerde	0,01
kohlensaures Eisenoxydul	0,10
quellsaure Kalkerde	0,13
	1,50.
Kohlensaures Gas	—

Quelle II.

Dieselbe Temperatur, dasselbe spec. Gew. und eben so viel feste Bestandtheile wie Quelle *I.*

Schwefelsaure Kalkerde	0,50
kohlensaure Kalkerde	0,60
Chlorkalium	0,05
Chlornatrium	Spur
schwefelsaure Talkerde	0,10
phosphorsaure Talkerde	0,05
quellsaure Kalkerde	0,15
kohlensaures Eisenoxydul	0,05
	1,50.

Kohlensaures Gas, Schwefelwasserstoffgas.

Es wird nächstens ein eigenes Schriftchen über das Nähere dieser Quellen erscheinen.

Muschelkalk von Schweinfurt.

Die Lagerungsverhältnisse sind fast dieselben wie bei Sennfeld.

Mergelige Schicht (hellgrau, in Lagen von 1′ Mächtigkeit). Spec. Gew. = 2,680.

Kieselerde	7,3
kohlensaure Kalkerde	85,3
kohlensaure Talkerde	2,9
Thonerde	1,5
Eisenoxyd	0,9
Wasser	2,0
Spur von Natron, Chlorverbindung, Verlust	0,1
	100,0.

Lage festen Kalksteines (blaugrau, 1′ mächtig). Sp. Gew. = 2,742.

Kieselerde	4,1
kohlensaure Kalkerde	91,1
kohlensaure Talkerde	1,2
Thonerde	0,9
Eisenoxyd	0,8
Wasser	0,6
Natron, Spur von Kali, Schwefelsäure, Chlorverbindung, Verlust	1,3
	100,0.

Muschelkalk von Mühlbach bei Karlstadt.

Ebenfalls wieder mergelige Schichten, mit festen Bänken wechselnd; so bei einem Durchschnitte unweit Mühlbach: lehmige Ackererde, Geröll des Muschelkalkes mit, jedoch nur wenig abgerundeten grösseren Bruchstücken desselben Gesteines, 2′ mächtig. Gelbliche Mergelschichten, 2′ mächtig. Feste Kalkbank von etwa 6′. Mergelschichten, wie oben, 3′ mächtig. Feste Kalkbank, 5′ mächtig.

Mergelige Schicht (gelblich, 2′ mächtig). Spec. Gew. = 2,635.

Kieselerde	6,6
kohlensaure Kalkerde	84,0
kohlensaure Talkerde	3,8
Thonerde	1,6
Eisenoxyd	1,4
Wasser	1,5
geringe Spur von Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Verlust	1,1
	100,0.

Lage festen Kalksteines (blaugrau, 5′ mächtig). Sp. Gew. = 2,661

Kieselerde	3,1
kohlensaure Kalkerde	91,3
kohlensaure Talkerde	0,9
Thonerde	1,2
Eisenoxyd	1,0
Wasser	0,6
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Spur von Kali, Verlust	2,0
	100,0.

Lage festen Kalksteines (hie und da Enkriniten führend, hel grau, 5′ mächtig). Spec. Gew. = 2,639.

Kieselerde	1,0
kohlensaure Kalkerde	94,0
kohlensaure Talkerde	0,9
Thonerde	0,2
Eisenoxyd	2,8
Wasser	0,5
Natron, Chlorverbindung, Verlust	0,6
	100,0.

Muschelkalk von Karlstadt.

Die beiden nachfolgenden Gesteine sind unweit der Gren des bunten Sandsteines entnommen. Es sind an der Stras welche nach Lohr führt, Durchschnitte wahrzunehmen, welc diess deutlich zeigen. Gelbe Mergel, welche noch dem Kal gebilde angehören, liegen auf den rothen thonigen der San steinformen und sind zuweilen auf eine höchst abenteuerlic Art mit diesen letzteren durch einander geworfen, so dass ma che Schichten auf dem Kopfe stehen, während andere, di neben ihnen, vollkommen horizontal liegen. Indessen scheir diese Verhältnisse grossentheils durch Einstürzungen der zie lich steilen Bergwände hervorgerufen worden zu sein.

Mergelige Schicht (gelbbraun, unterste Lage des Musch kalkes, 1′ mächtig). Spec. Gew. = 2,696.

Kieselerde	5,5
kohlensaure Kalkerde	64,3
kohlensaure Talkerde	18,4
Eisenoxyd und Oxydul	3,6
Latus	91,8

Transport	91,8
Thonerde	1,7
Wasser	6,0
Spuren von Natron, Chlorverbindung und Schwefelsäure	0,5
	100,0.

Lage festen Kalksteines (einer höhern Stelle des Berges entnommen, blaugrau). Spec. Gew. = 2,731.

Kieselerde	3,1
kohlensaure Kalkerde	91,1
kohlensaure Talkerde	1,4
Thonerde	1,2
Eisenoxyd	1,1
Wasser	1,2
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Spur von Kali, Verlust	0,9
	100,0.

Muschelkalk von Hirschfeld bei Wippfeld.

Die Lagerungsverhältnisse dieser Gesteine sind dieselben ie die schon früher bei Sennfeld angegebenen. Steter Wechl nämlich von mergeligen Schichten, mit Lagen festen Kalkines. Es ist diess ziemlich derselbe Fall mit den noch folnden Gesteinen, welche der Muschelkalkform angehören, und Wiederholungen zu vermeiden, werde ich daher in der lge die Lagerungsverhältnisse unberührt lassen. Noch verst indessen bemerkt zu werden, dass man in den festen Kalkschichten aus den Brüchen bei Hirschfeld bisweilen Zinkde in kleinen Nestern findet; auch an Versteinerungen sind selben reich, und ich habe verschiedene Saurierknochen in selben gefunden.

rgelige Schicht (hellgrau, 1—2″ mächtig). Sp. Gew. = 2,599.

Kieselerde	5,9
kohlensaure Kalkerde	72,0
kohlensaure Talkerde	13,1
Thonerde	5,0
Eisenoxyd mit Spur von Oxydul	2,1
Wasser	1,2
Natron, Chlorverbindung, Spuren von Schwefelsäure, Phosphorsäure und von Kali, Verlust	1,7
	100,0.

Lage festen Kalksteines (dunkelblaugrau, 2′ mächtig). Sp
Gew. = 2,752.

Kieselerde	2,0
kohlensaure Kalkerde	90,1
kohlensaure Talkerde	3,1
Thonerde	0,8
Eisenoxyd mit Spur von Oxydul	2,0
Wasser	0,8
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Verlust	1,2
	100,0.

Lage festen Kalksteines (blaugrau, tiefer als die vorhergehen
3′ mächtig). Spec. Gew. = 2,741.

Kieselerde	2,5
kohlensaure Kalkerde	92,1
kohlensaure Talkerde	1,0
Thonerde	2,1
Eisenoxyd	0,8
Wasser	0,8
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Verlust	0,7
	100,0.

*Wurm- oder schlangenförmige Absonderungen des Musc
kalkes* (8‴ dick, aus einer mergeligen Schicht unter der
hergehenden Lage festen Kalksteines). Spec. Gew. = 2,741

Kieselerde	16,1
kohlensaure Kalkerde	77,0
kohlensaure Talkerde	3,1
Thonerde	0,8
Eisenoxyd	1,6
Wasser	0,5
Natron, Chorverbindung, Schwefelsäure, Verlust	0,9
	100,0.

Muschelkalk von Lohr.

Mergelige Schicht (hellgrau, 6″ mächtig). Spec. Gew. = 2,

Kieselerde	6,9
kohlensaure Kalkerde	88,1
kohlensaure Talkerde	1,2
Thonerde	1,5
Eisenoxyd	1,4
Wasser	0,5
Spuren von Chlorverbindung und Verlust	0,4
	100,0.

rgelige Schicht (hellgelb, 1″ mächtig). Spec. Gew. = 2,534.

Kieselerde	5,0
kohlensaure Kalkerde	85,5
kohlensaure Talkerde	2,7
Thonerde	1,0
Eisenoxyd	3,0
Wasser	1,5
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Verlust	1,3
	100,0.

Lage festen Kalksteines (hellgrau). Spec. Gew. = 2,725.

Kieselerde	4,1
kohlensaure Kalkerde	88,0
kohlensaure Talkerde	1,3
Eisenoxyd	2,8
Thonerde	1,1
Wasser	1,0
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Spuren von Kali, Verlust	1,7
	100,0.

Lage festen Kalksteines (blaugrau). Spec. Gew. = 2,751.

Kieselerde	3,8
kohlensaure Kalkerde	91,2
kohlensaure Talkerde	1,8
Eisenoxyd	1,0
Thonerde	Spuren
Wasser	1,3
Natron, Chlorverbindung, Spur von Schwefelsäure, Verlust	0,9
	100,0.

Muschelkalk von Uchenhofen, unweit Hasafurt.

ge festen Kalksteines (blaugrau). Spec. Gew. = 2,631.

Kieselerde	2,2
kohlensaure Kalkerde	93,1
kohlensaure Talkerde	1,5
Thonerde	0,2
Eisenoxyd	1,8
Wasser	0,6
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Verlust	0,6
	100,0.

Muschelkalk der Rhön.

Mergelige Schicht von Kleinsassen (dünnschieferig, dunkelgrau)
Spec. Gew. = 2,685.

Kieselerde	1,0
kohlensaure Kalkerde	90,1
kohlensaure Talkerde	2,3
Thonerde	2,1
Eisenoxyd	1,9
Wasser	1,1
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Verlust	1,5
	100,0.

Lage festen Kalksteines von Rüdenschwinden (blaugrau).
Spec. Gew. = 2,683.

Kieselerde	6,0
kohlensaure Kalkerde	86,1
kohlensaure Talkerde	2,3
Thonerde	2,3
Eisenoxyd	2,2
Wasser	0,5
Spuren von Natron, Chlorverbindung, Verlust	0,6
	100,0.

Gestein aus demselben Bruche (dem Basalt anstehend). Sp
Gew. = 2,399.

Das Gestein war weissgrau und erschien zellig, zerfres
Ich nehme keinen Anstand, zu glauben, dass dasselbe du
den anstehenden Basalt verändert worden. Es wurde die
fundene Kalkerde als kohlensaure berechnet, allein der in m
reren Analysen sich gleich bleibende Ueberschuss scheint
zudeuten, dass ein Theil der Kohlensäure entwichen ist.
Analyse ergab:

Kieselerde	1,00
kohlensaure Kalkerde	100,00
kohlensaure Talkerde	2,27
Thonerde und Eisen	1,00
Wasser	0,50
Chlorverbindung	Spuren
	104,77.

Lage festen Kalksteines von Oberelzbach (blaugrau). Spec. Gew. = 2,668.

Kieselerde	1,0
kohlensaure Kalkerde	94,2
kohlensaure Talkerde	0,8
Thonerde	1,3
Eisenoxyd	0,7
Wasser	0,8
Natron, Spur von Kali, Chlorverbindung, Schwefelsäure, Verlust	1,2
	100,0.

Reihe des bunten Sandsteines.

Oberste Mergellage von Karlstadt.

Es ist diess die Mergellage, welche, wie oben bemerkt wurde, direct unter den letzten Schichten des Muschelkalkes liegt. Das Gestein brauste schwach mit Säure, zeigt keine Glimmerblättchen und ist dunkelroth und grünlich-grau gefleckt, doch herrschen die rothen Partien vor. Es ist diess selbst an Handstücken sehr wohl zu beobachten.

Spec. Gew. = 2,438.

In Säure löslicher Theil:

Kieselerde	1,3
Thonerde	5,3
Eisenoxyd	10,5
kohlensaure Kalkerde	3,8
kohlensaure Talkerde	2,6
Wasser	4,6
	28,1
in Säure unlöslicher Theil	71,5
Spur von Chlorverbindung, Verlust	0,4
	100,0.

Meryel des bunten Sandsteines von Kissingen (roth, dünnschieferig, mit vielen Glimmerblättchen gemengt).

Spec. Gew. = 2,656.

In Säure löslicher Theil:

Thonerde	6,1
Eisenoxyd	5,7
Kalkerde	0,9
Talkerde	0,4
Wasser	1,3
	14,4

in Säure unlöslicher Theil	85,0
Chlorverbindung, Verlust	0,6
	100,0.

Der in Säure unlösliche Theil bestand aus sehr feinen Quarzkörnchen und kleinen Glimmerblättchen.

Mergel des bunten Sandsteines von Lohr (grau, mit einzelnen rothen Flecken). Spec. Gew. = 2,575.

In Säure löslicher Theil:

Thonerde	1,9
Eisenoxyd	2,1
kohlensaure Kalkerde	71,0
kohlensaure Talkerde	1,5
Wasser	0,8
	77,3
in Säure unlöslicher Theil	22,0
Natron, Chlorverbindung, Verlust	0,7
	100,0.

Der in Säure unlösliche Theil bestand aus höchst feinen Quarzkörnchen.

Mergel des bunten Sandsteines von Sailauf bei Aschaffenburg (dunkelroth, mit spärlichen Glimmerblättchen). Spec. Gew. = 2,755.

In Säure löslicher Theil:

Thonerde	4,2
Eisenoxyd	12,1
Kalkerde	0,9
Talkerde	0,1
Wasser	4,5
	21,8
in Säure unlöslicher Theil	77,4
Spuren von Chlorverbindung	0,8
	100,0.

Der in Säure unlösliche Rückstand bestand aus kleinen, kaum mit freiem Auge sichtbaren Quarzkörnchen.

Mergel des bunten Sandsteines vom Judenberge bei Aschaffenburg (schmuzigroth, mit wenigen Glimmerblättchen). Spec. Gew. = 2,324.

In Säure löslicher Theil:

Thonerde	5,1
Eisenoxyd	2,7
Latus	7,8

Transport	7,8
Kalkerde	1,3
Talkerde	1,8
Wasser	1,3
	12,2
in Säure unlöslicher Theil	87,3
Spur von Chlorverbindung, Verlust	0,5
	100,0.

Der in Säure unlösliche Theil bestand wieder aus höchst feinen Quarzkörnchen.

Bunter Sandstein vom rothen Berge bei Karlstadt (dunkelroth, mit wenigem Glimmer, in Platten von 2—3″).

Spec. Gew. = 2,508.

In Säure löslicher Theil:

Kieselerde	0,2
Thonerde	1,0
Eisenoxyd	4,7
Kalkerde, Talkerde	0,6
Wasser	0,8
	7,3
in Säure unlöslicher Theil	92,5
Verlust	0,2
	100,0.

Der in Säure unlösliche Theil bestand aus ziemlich feinen Quarzkörnchen.

Bunter Sandstein von Lohr (roth, grobkörnig). Sp. Gew. = 2,536.

In Säure löslicher Theil:

Kieselerde	0,1
Thonerde und Eisenoxyd	0,2
Kalkerde und Talkerde	0,1
Wasser	0,2
	0,6
in Säure unlöslicher Theil	99,2
Verlust	0,2
	100,0.

Der in Säure unlösliche Rückstand bestand aus groben, wenig gerundeten Quarzkörnern.

Bunter Sandstein von Klingenberg (dunkelgelb, feinkörnig).

Spec. Gew. = 2,618.

In Säure löslicher Theil:	
Thonerde	0,5
Eisenoxyd	0,7
Kalkerde	0,3
Talkerde	0,6
Wasser	0,9
	3,0
in Säure unlöslicher Theil	96,5
Spuren von Chlorverbindung, Verlust	0,5
	100,0.

Der in Säure unlösliche Theil bestand aus rein weissen, sehr kleinen Quarzkörnchen.

Bunter Sandstein vom Herrenthal (schwach roth gefärbt, feinkörnig). Spec. Gew. = 2,489.

In Säure löslicher Theil:	
Kieselerde	0,3
Thonerde und Eisen	0,4
Kalkerde und Talkerde	0,5
Wasser	0,5
	1,7
in Säure unlöslicher Theil	98,1
Verlust	0,2
	100,0.

Der in Säure unlösliche Rückstand bestand aus feinen, vollkommen weissen Quarzkörnchen.

Bunter Sandstein von Aschach (Rhöne) (dunkelroth, feinkörnig). Spec. Gew. = 2,413.

In Säure löslicher Theil:	
Kieselerde	0,1
Thonerde und Eisen	0,7
Kalkerde und Talkerde	0,0
Wasser	0,5
	1,3
in Säure unlöslicher Theil	97,4
Verlust	0,7
	100,0.

Der in Säure unlösliche Theil bestand aus schwach roth gefärbten feinen Quarzkörnern.

Bunter Sandstein von Oschach (Rhöne) (weisslich, ziemlich grobkörnig). Spec. Gewicht = 2,426.

In Säure löslicher Theil:

Kieselerde	0,02
Thonerde und Eisen	0,30
Kalkerde und Talkerde	0,10
Wasser	0,40
	0,82
in Säure unlöslicher Theil	99,10
Verlust	0,08
	100,00.

Der in Säure nicht lösliche Theil bestand aus nicht vollkommen abgerundeten weissen Quarzkörnern von ungleicher Grösse.

Bunter Sandstein von Premich (Rhöne) (schmuzigroth, ziemlich grobkörnig). Spec. Gew. = 2,397.

In Säure löslicher Theil:

Kieselerde	0,7
Thonerde und Eisen	0,5
Kalkerde und Talkerde	0,3
Wasser	0,5
	1,5
in Säure unlöslicher Theil	98,3
Verlust	0,2
	100,0.

Der in Säure unlösliche Theil bestand aus Quarzkörnern von weisser Farbe, die wenig abgerundet und von sehr ungleicher Grösse waren.

Bunter Sandstein von Uerspringen bei Fladungen (Rhöne) (weiss, feinkörnig). Spec. Gew. = 2,403.

In Säure löslicher Theil:

Kieselerde	0,6
Thonerde	0,5
Eisenoxyd	0,6
Kalkerde	0,8
Talkerde	0,5
Wasser	0,6
	3,6
in Säure unlöslicher Theil	96,0
Spuren von Chlorverbindung, Verlust	0,4
	100,0.

Der in Säure unlösliche Theil bestand aus feinen, weissen Quarzkörnern von gleicher Grösse, welche vollkommen rund waren.

Plastischer Thon von Klingenberg (Lager im bunten Sandstein).

Der hier in Rede stehende Thon, welcher zu verschiedenen technischen Zwecken benutzt und weit versendet wird, ist vollkommen plastisch, meist von grauschwarzer Farbe, hat starken Thongeruch und klebt an der Zunge. Er wird bei Klingenberg schon seit längerer Zeit bergmännisch abgebaut. Es wurden zur Analyse eine graue und eine tief schwarzgrau gefärbte Varietät angewandt.

Es war verhältnissmässig nur eine geringe Quantität in Säure löslich, weshalb nach Abscheidung des in Säure löslichen Theiles, gutem Auswaschen und Glühen des unlöslichen Theiles dieser letztere mit einer Mengung von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali geschmolzen und alsdann auf die gewöhnliche Art weiter untersucht wurde.

Graue Varietät.

Spec. Gewicht = 2,407.

In Säure löslicher Theil:

Thonerde	11,1
Eisenoxyd mit Spur von Oxydul	1,9
Kalkerde	0,6
Talkerde	0,2
Wasser	10,1
	23,9.

Der in Säure unlösliche Theil enthielt:

Kieselerde	56,0
Thonerde mit Spur von Eisen	15,0
Kalkerde	4,6
	75,6.

Es würde als Ganzes der Thon bestehen aus:

Kieselerde	56,0
Thonerde	26,1
Eisenoxyd	1,9
Kalkerde	5,2
Talkerde	0,2
Wasser	10,1
	99,5.

Es wurden noch ausserdem Spuren von Schwefelsäure, Chlorverbindung, Alkali und Ammoniak gefunden.

Schwarzgraue Varietät.

Spec. Gewicht = 2,409.

In Säure löslicher Theil:

Thonerde	10,3
Eisenoxyd mit Spur von Oxydul	1,7
Kalkerde	0,7
Talkerde	0,2
Wasser	10,0
	22,9.

In Säure unlöslicher Theil:

Kieselerde	56,2
Thonerde mit wenigem Eisen	16,0
Kalkerde	3,8
	76,0.

Als Ganzes berechnet:

Kieselerde	56,2
Thonerde	26,3
Eisenoxyd mit Spuren von Oxydul	1,7
Kalkerde	4,5
Talkerde	0,2
Wasser	10,0
	98,9.

Auch in dieser Varietät wurden Spuren von Alkali, Chlorverbindung, Schwefelsäure und Ammoniak gefunden, und die Anwesenheit des letztern ist ohne Zweifel von der Anwesenheit einer geringen Menge einer organischen Substanz bedingt.

Den vorstehenden Analysen füge ich jetzt noch die eines Melaphyrs *) bei, der den Keuper und Muschelkalk an mehreren Orten in der Nähe des Steigerwaldes durchbricht. Ich bin noch gegenwärtig mit der Aufsuchung solcher Durchbrüche beschäftigt, und alle Verhältnisse, die ich bisher aufgefunden habe, berechtigen zu dem Schlusse, dass die grösste Anzahl der Hügel, welche gleichsam das Vorgebirge des Steigerwaldes bilden, durch diesen Melaphyr gehoben sein mögen. So stehen die Schichten des untern Keupersandsteines, welche im Flachlande unserer Gegend meistens vollkommen horizontal

---

*) Die Bestimmung des Gesteines als Melaphyr geschah durch die Güte des Herrn Geheimerathes v. Leonhard, dem ich die Lagerungsverhältnisse berichtete und Handstücke einsandte.

gelagert sind, in einem Bruche bei Gaettstadt fast senkrecht. Nicht weit davon aber tritt an mehreren Stellen der besprochene Melaphyr zu Tage. Wenn es gelingt, die Wasser zu gewältigen, welche in dem gedachten Bruche die Steinbrucharbeit bedeutend stören, dürfte wahrscheinlich schon in geringer Teufe der Beweis für meine Vermuthung aufgefunden werden.

Ich will hier nur das Vorkommen des Gesteines an einer Stelle schildern, welche die erste war, wo ich dasselbe gefunden habe, und welche sehr bezeichnend erscheint.

Einige hundert Schritte von dem am westlichen Abhange des Steigerwaldes gelegenen Dorfe Gaettstadt finden sich unter etwa 6—7′ sandigen Lehmlandes mergelige Schichten der obern Muschelkalkform, welche indessen hie und da mit dünnen Lagen des untern Keupersandsteines bedeckt sind. Hat man die Muschelkalkschichten einige Fuss tief verfolgt, so trifft man einen Gang des Gesteines, welcher etwa 1½′ breit ist und direct von Nord nach Süd streift. Da ich nur an *einer* Stelle Nachgrabungen anstellen konnte, ist mir die Längenerstreckung dieses Ganges nicht bekannt. Der vom Melaphyr durchbrochene Muschelkalk ist auf der westlichen Seite des Ganges nur wenig verändert und deutlich horizontal geschichtet, auf der andern Seite aber, gegen Ost, in einem Winkel von 72° gegen den Gang aufgerichtet und bedeutend verändert. Das fast graue Gestein erscheint hier dunkelgrün, fast schwarz, mit einzelnen dunkelrothen Flecken und Puncten, splittert leicht unter dem Hammer und braust mit Säure nur schwach, stellenweise fast gar nicht. Zwischen den Schichten dieses aufgerichteten und veränderten Muschelkalkes finden sich kugelförmige Absonderungen, bisweilen von Faustgrösse, welche aus Arragon bestehen, und hie und da kommt auch Kalkspath vor. Auch die Lagen des höher liegenden plattenförmigen Keupersandsteines sind augenscheinlich verändert, hellgrau, kieselartig, wie ich sie sonst nirgends im ganzen Gebirge angetroffen habe, und diese Veränderung ist offenbar ebenfalls durch den Melaphyr bedingt. Weiter entfernt von der Durchbruchsstelle, etwa zehn Schritte davon, ist Alles wieder im normalen Zustande.

Was die mineralogische Beschaffenheit des Melaphyrs selbst betrifft, so liegen in einer schwarzen Grundmasse viele Augitkrystalle und eben so in einzelnen Partien Kalkspath; auch

Hornblende kann mit freiem Auge wahrgenommen werden. Dass aber die Zusammensetzung des Gesteines eine vielfache ist, nimmt man hauptsächlich an den verwitterten Stükken desselben und mit bewaffnetem Auge wahr.

Ich habe die Analyse auf die für Gesteine von ähnlicher Zusammensetzung gebräuchliche Art durchgeführt, indem ich das höchst fein gepulverte Gestein in Salzsäure digerirte, zur Trockne verdampfte, mit Säure und hierauf mit Wasser behandelte und filtrirte. Der gut ausgewaschene Rückstand auf dem Filter wurde hierauf zu verschiedenen Malen mit kohlensaurem Natron ausgekocht, mit vielem Wasser verdünnt, kochend heiss filtrirt, diese letzteren Filtrate wieder mit dem vorher durch die Säure gelösten Theile vermengt und die so erhaltene Flüssigkeit für sich als *der in Säure lösliche Theil* untersucht. Der unlösliche, auf dem Filter verbliebene und mit kohlensaurem Natron behandelte Theil wurde geglüht, gewogen, hierauf mit einer Mengung von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron geschmolzen und weiter auf die gewöhnliche Art behandelt.

Der Wassergehalt wurde in eigenen Versuchen durch Glühen des gut ausgetrockneten Pulvers bestimmt.

Vor dem Lötrohre, für sich im Platinzängchen so wie auf Kohle war das Gestein an dünnen Kanten ziemlich leicht zu einem schwarzen Glase schmelzbar. Grössere Stückchen, vor dem Löthrohre geglüht und in Wasser gebracht, ertheilten demselben eine alkalische Reaction. Mit Borax behandelt, erfolgte anfänglich ein Aufbrausen der Probe und eine Abrundung derselben an den Kanten.

Starke Eisenreaction; im Ganzen schwer löslich.

Spec. Gewicht = 2,770.

Die Analyse ergab *für den in Säure löslichen Theil*:

Kieselerde	16,75
kohlensaure Kalkerde	21,30
kohlensaure Talkerde	14,45
Eisenoxyd	13,04
Thonerde	7,25
Chlornatrium	0,98
Wasser	4,30
Schwefelsäure	Spur
	78,01.

Der in Säure lösliche Theil betrug 23,20 an Gewicht und ergab:

Kieselerde	13,10
Kalkerde	3,54
Talkerde	2,25
Thonerde	2,00
Eisenoxyd	2,10
Verlust	0,21
	23,20.

Es ergiebt sich hierbei für den in Säure löslichen Theil ein Ueberschuss von 1,21 p. C., welcher wohl dadurch erklärt wird, dass ein Theil des Eisens als Oxydul im Gesteine war, beim Berechnen des Resultates aber die ganze Menge als Oxyd berechnet wurde.

Als Ganzes betrachtet, besteht also dieser Melaphyr aus:

Kieselerde	29,85
Kalkerde	3,54
Talkerde	2,25
kohlensaurer Kalkerde	21,30
kohlensaurer Talkerde	14,41
Thonerde	9,22
Eisenoxyd	15,14
Chlornatrium	0,99
Wasser	4,30
Schwefelsäure	Spur
	100,00.

Die nachfolgende Analyse des dem Melaphyr anstehenden und veränderten Muschelkalkes befindet sich zwar schon in dem *Jahrbuch für Mineralogie* etc. *), ich nehme indessen keinen Anstand, dieselbe hier zu wiederholen, da ich zu verschiedenen Malen von diesem Muschelkalke gesprochen habe und die Resultate der Untersuchung interessant erscheinen.

Es wurde erhalten:

Kieselerde	3,45
kohlensaure Kalkerde	1,17
kohlensaure Talkerde	4,76
Eisenoxyd	1,22
Thonerde	1,15
Wasser	1,00
Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure	Spuren
	12,75.

*) Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, von Dr. R. C. v. Leonhard und Dr. H. Bronn. Jahrgang 1840, S. 551.

Es waren Spuren von Eisenoxydul im Gesteine, allein Ueberschuss von 27,5 p. C. lässt sich wohl nur dadurch klären, dass der grösste Theil der kohlensauren Kalkerde und Talkerde durch Einwirkung des im feurigflüssigen Zustande vorgestiegenen Melaphyrs seine Kohlensäure verloren hat.

Wenn aber Kalkerde und Talkerde als rein betrachtet werden und die Kohlensäure durch den Verlust bestimmt wird, ergiebt sich:

Kieselerde	3,450
Kalkerde	0,559
Talkerde	2,303
Eisenoxyd	1,220
Thonerde	1,150
Wasser	1,000
	9,682
Kohlensäure, Spuren von Natron, Chlorverbindung, Schwefelsäure	0,318
	10,000.

Als ich die Kohlensäure direct bestimmte, erhielt ich 2,4 p. C., was so ziemlich mit der Analyse stimmte. Der bedeutende Gehalt an Kieselerde im Gesteine darf nicht befremden, denn der Muschelkalkmergel von Sennfeld, dessen ich oben erwähnte, enthält 47,0 p. C. und dürfte noch überdiess vermöge seiner Lagerungsverhältnisse der in Rede stehenden Schicht ziemlich entsprechen. — Eine andere Frage ist *die*, in welchem Zustande sich die Kalkerde und Talkerde im Gesteine befinden. Würden die beiden Erden in reinem Zustande, *unverbunden mit einem andern Stoffe*, nicht schon längst wieder Kohlensäure angezogen haben? Die Dichtigkeit des Gesteines, als schützendes Mittel hiergegen, verschwindet gegen die unendlich lange Zeitdauer von der Veränderung durch den Melaphyr bis jetzt.

Wenn aber beide Erden vielleicht mit der Kieselerde eine Verbindung eingegangen haben sollten, so ist diese jedenfalls in Säure fast vollständig löslich, denn obgleich das Gesteinpulver mit kohlensaurem Natron und Kali aufgeschlossen wurde, zeigten doch eigens angestellte Versuche, dass der in Säure unlösliche Theil desselben ziemlich dem durch die Analyse gefundenen Kieselerdegehalt gleich kam.

Ich habe übrigens einen Theil des Gesteines, gröblich ge-

pulvert, schon über ein Jahr in einem leicht bedeckten Gefässe hingestellt und werde später die Probe machen, ob sich der Kohlensäuregehalt des Gesteines vermehrt hat und mehr beträgt als der einer aus der Mitte eines grössern Stückes geschlagenen Probe.

In Betreff der Vergleichungen, welche die HHrn. B. und W. Brandes*) mit den von ihnen erhaltenen Resultaten der in ähnlichem Sinne unternommenen Arbeit gegen meine oben erwähnte, ebenfalls in diesen Blättern befindliche angestellt haben, habe ich noch zu bemerken, dass ich nach wiederholten und vielfältigen Versuchen *keine* Phosphorsäure in den bunten Mergeln des Keupers in unserer Gegend aufgefunden habe. Auch das kohlensaure Eisenoxydul fehlt in den dolomitischen Mergeln, denn die Menge der sowohl durch directen Versuch, als wie jene der durch Rechnung gefundenen Kohlensäure reicht immer gerade nur hin, um die Talkerde und Kalkerde zu sättigen. Doch scheint in unserem *Muschelkalkgebirge* das kohlensaure Eisenoxydul nicht gänzlich zu fehlen, was die oben angeführte Analyse Juch's von der Sennfelder Mineralquelle beweist, welche den grössten Theil ihrer Bestandtheile doch wohl dem Muschelkalk, aus dem sie entspringt, verdankt. Auch der von mir, wenn gleich nur in den Spalten des Gesteines, als höchst dünner Ueberzug aufgefundene Spatheisenstein spricht dafür. Auch Spuren von Phosphorsäure habe ich in einigen Lagen des Muschelkalkes gefunden, wenn auch gleich nur sehr geringe.

Dass auch ich mit vielem Vergnügen der Arbeit der HHrn. Brandes begegnet bin, brauche ich wohl nicht zu erwähnen. Es ist sicher keinem Zweifel unterworfen, dass fortgesetzte und vielfache Analysen gleicher und verwandter Gebirgsarten in späterer Zeit zu Resultaten von hoher Wichtigkeit für die Geognosie führen werden, wenn auch gegenwärtig bei der geringen, gegen die unendliche Menge von Gesteinschichten fast verschwindenden Anzahl von Analysen noch keine Schlüsse von Bedeutung gezogen werden dürften.

*) S. dies. Journ. XX. 118. 1840.

III.

Vorkommen des Vanadins.

Vom

Prof. FICINUS in Dresden.

(Briefliche Mittheilung an Erdmann.)

Vor Kurzem berichtete Prof. Wöhler, dass er im Uranocherze Vanadin gefunden, weniger in der reinen Blende, als der mit Gebirgsart gemengten. Indem ich meine Aufmerksamkeit auf die Saalbänder lenkte, fand ich die Angabe bestätigt. Endlich fand ich im käuflichen Uranerze, dessen Fundort mir unbekannt ist, die schwarzgrünen, serpentinähnlichen, den der Pechblende liegenden Saalbänder mit ziegelrothen kupfrigen, stark glänzenden Trummen durchzogen. Dieses Mineral gleicht den rothen Manganerzen, ist aber viel schwerer. Reine Stücke lösen sich in Salpetersäure ohne Rest in einer fast farblosen Flüssigkeit auf. Aus dieser lässt sich durch kohlensaures Natron Kalk abscheiden. Der flüssige Rest, welcher überschüssiges Natron enthält, giebt durch hineingeworfenen Salmiak einen mehligen Niederschlag von vanadinsaurem Ammoniak. Demnach scheint es, als wäre das rothe Mineral vanadinsaurer Kalk und sonach dem Tungsteine analog. Vielleicht bin ich im Stande, etwas Mehreres davon aufzutreiben, um es genauer zu untersuchen.

IV.

Ueber die Anwendung des Kautschuks als Verschlussmittel für verschiedene Geräthschaften, um diese vor dem Zutritt der Luft zu schützen.

Von

CHEVREUL.

(Compt. rend. T. XIII. p. 787. 797. Im Auszuge.)

In der letzten Sitzung d. par. Acad. hat Arago eine Luftpumpe beschrieben, mit welcher man einen bis auf $\frac{1}{4}$ Mm. luftverdünnten Raum soll erzeugen können, und welche die Einrichtung besitzt,

vier Recipienten auf einmal anzuwenden. Nach Dumas's Angabe ist daran die Verbindung der Metallstücken mit den Glasstücken durch Kautschuk bewerkstelligt, welcher einen bedeutenden Vorzug vor dem Kitte gewähren soll, indem dieser bei den häufigen Veränderungen der Temperatur und bei Erschütterungen auf dem Transport sich ablöst und dann der Luft den Eintritt gestattet.

In Bezug hierauf erinnerte ich die Academie an die Anwendung, welche ich von diesem Verfahren schon seit einer Reihe von zehn Jahren bei meinen Versuchen über die Veränderung der Farbstoffe durch die Wirkung der atmosphärischen Luft gemacht habe.

In der vierten Abhandlung meiner Versuche über die Farben, die ich am 2. Januar 1837 in der Academie gelesen und die im 16ten Bande ihrer Memoiren gedruckt ist, ist das erste Capitel betitelt: *Dispositions expérimentales;* es ist darin nicht allein der Gebrauch, welchen ich vom Kautschuk zur Darstellung eines luftleeren Raumes in Flaschen gemacht habe, bewiesen, sondern es zeigt auch, wie vortrefflich dieses Verfahren für den Zweck, zu welchem ich es verwandt habe, ist, und stützt sich auf zwei experimentelle Beobachtungen.

Die erste ist die, dass das Oel, in welches ich den Hals meiner Flaschen eingetaucht hatte, deren eine jede mit einem Hahne und mit Kautschuk versehen war, während der zwei Jahre, dass die von mir beschriebenen Versuche dauerten, auch nicht im mindesten in den Flaschen sich erhoben hatte.

Die zweite, dass, nachdem ich den Hahn dieser Flaschen mit dem Hahne eines Recipienten, den ich luftleer gemacht, verbunden hatte, ich rothen fein zertheilten und leicht entzündlichen Phosphor hineinbrachte und fand, dass die zwischen den beiden Hähnen enthaltene kleine Menge atmosphärischer Luft ein lebhaftes Licht herbeiführte, sobald der Hahn des Recipienten geöffnet wurde; ich konnte hierauf, nachdem ich auf's Neue einen luftleeren Raum erzeugt und die Höhe des Quecksilbers in der Probe bemerkt hatte, feststellen, dass 1) eine nur in der Dunkelheit bemerkbare Lichtentwickelung stattfand, nachdem ich das Innere der Flasche mit dem Recipienten in Verbindung gesetzt hatte, und 2) dass das Quecksilber in der Probe nur ganz unbedeutend gestiegen war.

In den *Annales de Chimie et de Physique, T. LIV. p. 232* hat Dumas die Brauchbarkeit des Kautschuks als Verschlussmittel beschrieben und sich dieser Methode bedient.

Hierauf hat Peyron angeführt, dass das Kautschuk die Eigenschaft besitze, Gasarten hindurchgehen zu lassen *(Compt. rend. p. 820)*.

Das Kautschuk, sagt er, wird allgemein als eine für Gase und Dämpfe vollkommen undurchdringliche Substanz angesehen. Die Chemiker wenden es in Form von Röhren an, um zwischen den verschiedenen Theilen ihrer Apparate eine Verbindung herzustellen, und die Physiker ziehen es dem besten Kitte vor, um die Hälse der Glasflaschen zu verkitten, in denen sie einen luftleeren Raum erzeugen oder vollkommen reine Gasarten aufbewahren wollen.

Da ein solches Vertrauen auf die Undurchdringlichkeit einer so allgemein angewandten Substanz die für die Wissenschaft wichtigsten Resultate verderben kann, so erlaube ich mir, die Aufmerksamkeit der Physiker und Chemiker auf einige Versuche zu richten, welche ich nicht, da sie noch unvollendet sind, vorzulegen gewagt haben würde, wenn nicht die in der letzten Sitzung der Academie gemachten Mittheilungen mich dazu veranlasst hätten.

I. Man nimmt eine Glasröhre von der Länge eines Meters und 1,5 Mm. innerem Durchmesser, und nachdem man das eine Ende derselben etwas erweitert hat, verschliesst man es sorgfältig mit einer starken Platte von Kautschuk; hierauf füllt man sie mit Quecksilber und stürzt sie wie bei einem Barometer in eine Schale um. Die Quecksilbersäule hat anfangs gleiche Höhe mit dem Barometer, sinkt aber sehr bald, indem nach und nach durch die Poren des Kautschuks Luft hineindringt. Bei einem Versuche dieser Art, bei welchem die Kautschukplatte 1 Centim. Quadratfläche hatte, sank das Niveau in 24 Stunden um 0,06 Mm., in den zweiten 24 Stunden um 0,03 Mm., in den dritten um 0,025 Mm. Das Sinken nahm ab, und als die Säule, vom Niveau in der Schale an gerechnet, eine Höhe von 0,55 bis 0,60 Mm. erreicht hatte, fiel sie alsdann beinahe regelmässig für die vier oder fünf Tage, während welcher ich sie beobachtete, um 0,007 Mm.

II. Ich wandte eine Röhre von 0,02 Mm. Durchmes auf eine Länge von 0,25 Mm. an. Die Höhe der Quecksilbe säule betrug 0,22 Mm., nach 24 Stunden war sie nur no 0,22 Mm.; die Kautschukplatte hatte dabei 0,05 Quadrat-M Oberfläche.

Aus diesen Versuchen gehen folgende beide Thatsach hervor.

A) Wenn der luftleere Raum in einem Gefäss erz worden ist, dessen Oeffnung man mit Kautschuk verschlo hat, so dringt die äussere Luft durch die Poren desselben hi

B) Wenn man zwei gleiche, aber verschiedenartig g spannte Gase durch eine Kautschukplatte von einander tre so dringt das dichtere Gas durch die Poren und verbindet mit dem weniger dichten.

III. Wenn die Röhre No. *I* mit Quecksilber gefüllt in die Schale umgestürzt ist und man in den leeren Raum d selben Wasserstoffgas leitet, so dass die Höhe der Quecksilb säule um die Hälfte vermindert wird, so sieht man sehr l das Quecksilber in der Röhre steigen. Das entwichene Wa serstoffgas ist durch atmosphärische Luft ersetzt worden; findet Diffusion statt.

Nach 24 Stunden war das Quecksilber um 0,01 Mm. stiegen, nach zweimal 24 Stunden nur um 0,004 und n dreimal 24 Stunden noch etwas weniger. Das darin enthalt Gas entzündete sich mit geringer Detonation.

IV. Wenn man einen grossen Ballon von Kautschuk, 0,18 Mm. Durchmesser mit Wasserstoffgas füllt, so dass er durch gespannt wird, und ihn unter eine mit atmosphäris Luft angefüllte Glocke stellt, so sieht man, dass er beträc lich zusammensinkt, und wenn diess bis auf $^2/_3$ seines Volum geschehen ist und man das darin enthaltene Gas untersucht, findet man, dass es aus einem Gemenge von Wasserstoffgas, atmosphärischer Luft zusammengesetzt ist, und zwar in Verhältnissen von 2 Vol. des erstern zu 1 des letztern. Glocke enthält gleichfalls ein Gemenge beider Gasarten.

Wenn der mit dem übrig gebliebenen Wasserstoffgas füllte Ballon an die Luft gebracht wird, so verliert er end nach einer gewissen Zeit sein Wasserstoffgas gänzlich, wenn sein Volumen constant bleibt, d. h. wenn er $^3/_4$ von

gungen zu wiederholen versucht habe, unter deren Einfluss die Chemiker arbeiten, und welcher zum Zweck haben soll, die Erscheinung über die Diffusion der Gase während ihres Ausströmens zu bestätigen. Der Apparat besteht aus einem noch wenig gekannten und von Gay-Lussac vorgeschlagenen Gefäss zum Wasserstoffgase, um die Entwickelung des Gases leicht regulliren zu können, einem Chlorcalciumrohre, das durch eine Kautschukröhre damit verbunden ist und worüber eine genau schliessende Glashülse gezogen wird. An das andere Ende der Kautschukröhre ist eine Glasröhre gebunden, welche unter eine Glocke geht, in der das Gas aufgefangen wird. Eine mit trocknem Kohlensaurem Gas gefüllte und mit einem Hahne versehene Gummiflasche wird hierauf an eine Glasröhre befestigt, welche in das an den Gasentwickelungsapparat anstossende Ende der Hülse hineingeht. An dem entgegengesetzten Ende der Hülse befindet sich eine andere Glasröhre, welche in eine Glocke mündet.

Ich liess hierauf 6 Stunden lang Wasserstoffgas durch die Kautschukröhre streichen, es war also in der mit atmosphärischer Luft gefüllten Glashülse eingesperrt. Die Menge des entwickelten Gases betrug 6 Liter, der Durchmesser der Hülse 0,04 Mm., seine Länge 0,50 Mm., die Länge der Kautschukröhre 0,40, ihr Durchmesser ungefähr 0,015. Am Ende des Versuches wurde der Hahn der kurz vorher gefüllten Flasche geöffnet und die in der Hülse enthaltene Luft durch die Kohlensäure verdrängt und unter einer Glocke aufgefangen. Die Kohlensäure wurde durch kaustisches Kali absorbirt; 100 Th. des übrig gebliebenen Gases gaben bei der Analyse nur 17,64 Sauerstoff. Der Wasserstoff war also in die Hülse hineingedrungen.

Als an die Stelle der mit kohlensaurem Gase gefüllten Flasche ein Apparat zur Entwickelung dieses Gases angebracht wurde, der mit einem Chlorcalciumrohre verbunden war, konnte ich direct die Diffusion der beiden Gase abschätzen, welche einzeln in die Hülse und in die Kautschukröhre ausströmten. In dieser Absicht wurde die Kohlensäure in eine Glocke geleitet, welche eine concentrirte Auflösung von kaustischem Kali enthielt, welche dieselbe absorbirte und nur das Wasserstoffgas hindurchliess, und dieses ging dann durch die Kautschukröhre und wurde in einem warmen Wasser enthaltenden und vor dem

Zutritte der Luft geschützten Gefässe aufgefangen, worin die geringsten Spuren von Kohlensäure entdeckt wurden.

IX. Es blieb mir nun noch übrig, ein Mittel zu entdecken, um wo möglich dieser Eigenschaft des Kautschuks, Gasarten hindurchzulassen, abzuhelfen. Ich nahm die kleine Röhre von 0,25 Mm. Länge (*II*), deren Quecksilbersäule nach 24 Stunden um 2 Centimeter gefallen war, und stellte sie wieder zum Versuche her, nachdem ich die äussere Seite des Kautschuks zweimal mit Leinöl überstrichen hatte. Nach 24 Stunden war das Quecksilber um 1 Cent.; als ich aber dann die Kautschukplatte 2 Stunden lang in heissem Leinöl hatte kochen lassen, wiederholte ich den Versuch, und diessmal war das Quecksilber nach Verlauf von 3 Tagen nur noch um 0,001 Mm. gefallen.

X. Endlich will ich noch einen Versuch anführen, bei welchem ich die Durchdringlichkeit des Kautschuks durch einen elektrischen Strom bestätigt habe. Durch eine Kautschukplatte, als dünnes Häutchen zu einem galvanoplastischen Apparate vorgerichtet, wurde eine ganz geringe Quantität schwefelsaures Kupferoxyd reducirt. Ein Galvanometer mit dickem Draht gab eine Abweichung von 4—5°, und bei einem mit dünnem Drahte von ungefähr 1500 Windungen betrug die Abweichung gegen 45°.

V.

Ueber das fossile Mehl der Chinesen.

Von

PAYEN.

(Compt. rend. T. XIII. p. 480.)

Die gelehrten Vorurtheile, welche man in diesem Augenblicke gegen die grossen Streitfragen über die Ernährung der Thiere und Pflanzen gefasst hat, geben den im Namen Stanislas Julien von Arago in der letzten Sitzung der pr. Acad. gemachten Mittheilung ein besonderes Interesse in Bezug den fossilen Mehles der Chinesen.

Da ich so glücklich war, theils von Stanislas Julien und von Dumas Proben dieser Substanz zu erhalten, so habe ich mich damit beschäftigt, sie einem aufmerksamen Studium

zu unterwerfen, vorzüglich in der Hoffnung, die Anwesenheit und die Beschaffenheit der organischen Stoffe, welche sie enthalten könnte, zu entdecken.

Es folgen hier die gemachten Beobachtungen und die erhaltenen Resultate.

Die erwähnte chinesische Nahrungserde ist weiss, mit dünnen gelblichen Lagen durchzogen, fühlt sich fein an, haftet stark an der Zunge und entwickelt einen geringen aromatischen Geruch.

Gepulvert und mit warmem Wasser aufgerührt, färbt sie sich orangegelb und riecht weit stärker.

Alkohol entzieht ihr einen gelb gefärbten Stoff und nimmt einen Geruch an, der beim Verdampfen in der Kälte an den der Pfeffermünze erinnert. Aether zieht Spuren einer Fettart aus.

Mit der zweifachen Menge ihres Gewichtes Wasser von 0° und der Hälfte Ammoniak gerieben, giebt sie nach dem Filtriren eine schön gelb gefärbte Flüssigkeit, welche, wieder bis zur Trockne eingedampft, einen organischen Rückstand lässt, der beim Faulen oder Erwärmen die Producte liefert, welche die animalischen Stoffe charakterisiren.

Wird die Erde in ihrem normalen Zustande erst in einem Luftbade, dann aber im luftleeren Raume bei 100° getrocknet, so verliert sie 0,0623 oder 6,23 p. C. an ihrem Gewicht; wird sie alsdann bei Rothglühhitze gebrannt, so verliert sie noch 0,132 und erhält eine röthliche Farbe.

Während des Trocknens bei 100° entwickelt sich nicht merkbar Ammoniak, aber in einer verschlossenen Röhre geglüht, ja selbst schon bei einem einstündigen Trocknen im luftleeren Raume bei 110° schwärzt sie sich etwas und entwickelt Ammoniakdämpfe.

Um die aus dem organischen Stoffe entwickelte Quantität Stickstoff zu bestimmen, unterwarf ich die Erde einer Elementaranalyse und erhielt dabei folgende Resultate:

Angewandte Substanz, 3,563 — 0,221 Wasser = 3,342 Gr.
Stickstoffgas = 6,5 Cb. C.; Temp. = 19°; Druck = 76,
woraus man für den Stickstoff ein Gewichtsverhältniss von 12:10,000 erhält.

Der unorganische Theil verwandelte sich merkwürdiger Weise beim Zerreiben in ein leichtes und homogenes Pulver; seine Zusammensetzung schien einiges Interesse darbieten zu

Zutritte der Luft geschützten Gefässe aufgefangen, worin die geringsten Spuren von Kohlensäure entdeckt wurden.

IX. Es blieb mir nun noch übrig, ein Mittel zu entdecken, um wo möglich dieser Eigenschaft des Kautschuks, Gasarten hindurchzulassen, abzuhelfen. Ich nahm die kleine Röhre von 0,25 Mm. Länge (*II*), deren Quecksilbersäule nach 24 Stunden um 2 Centimeter gefallen war, und stellte sie wieder zum Versuche her, nachdem ich die äussere Seite des Kautschuks zweimal mit Leinöl überstrichen hatte. Nach 24 Stunden sank das Quecksilber um 1 Cent.; als ich aber dann die Kautschukplatte 2 Stunden lang in heissem Leinöl hatte kochen lassen, wiederholte ich den Versuch, und diessmal war das Quecksilber nach Verlauf von 3 Tagen nur noch um 0,001 Mm. gefallen.

X. Endlich will ich noch einen Versuch anführen, bei welchem ich die Durchdringlichkeit des Kautschuks durch einen elektrischen Strom bestätigt habe. Durch eine Kautschukplatte, als dünnes Häutchen zu einem galvanoplastischen Apparate vorgerichtet, wurde eine ganz geringe Quantität schwefelsaures Kupferoxyd reducirt. Ein Galvanometer mit dickem Draht gab eine Abweichung von 4—5°, und bei einem mit dünnem Drahte von ungefähr 1500 Windungen betrug die Abweichung gegen 40°.

V.

Ueber das fossile Mehl der Chinesen.

Von

PAYEN.

(Compt. rend. T. XIII. p. 480.)

Die gelehrten Vorurtheile, welche man in diesem Augenblicke gegen die grossen Streitfragen über die Ernährung der Thiere und Pflanzen gefasst hat, geben der im Namen Stanislas Julien von Arago in der letzten Sitzung der par. Acad. gemachten Mittheilung ein besonderes Interesse in Bezug des fossilen Mehles der Chinesen.

Da ich so glücklich war, theils von Stanislas Julien und von Dumas Proben dieser Substanz zu erhalten, so habe ich mich damit beschäftigt, sie einem aufmerksamen Studium

zu unterwerfen, vorzüglich in der Hoffnung, die Anwesenheit und die Beschaffenheit der organischen Stoffe, welche sie enthalten könnte, zu entdecken.

Es folgen hier die gemachten Beobachtungen und die erhaltenen Resultate.

Die erwähnte chinesische Nahrungserde ist weiss, mit dünnen gelblichen Lagen durchzogen, fühlt sich fein an, haftet stark an der Zunge und entwickelt einen geringen aromatischen Geruch.

Gepulvert und mit warmem Wasser aufgerührt, färbt sie sich orangegelb und riecht weit stärker.

Alkohol entzieht ihr einen gelb gefärbten Stoff und nimmt einen Geruch an, der beim Verdampfen in der Kälte an den der Pfeffermünze erinnert. Aether zieht Spuren einer Fettart aus.

Mit der zweifachen Menge ihres Gewichtes Wasser von 60° und der Hälfte Ammoniak gerieben, giebt sie nach dem Filtriren eine schön gelb gefärbte Flüssigkeit, welche, wieder bis zur Trockne eingedampft, einen organischen Rückstand lässt, der beim Faulen oder Erwärmen die Producte liefert, welche die animalischen Stoffe charakterisiren.

Wird die Erde in ihrem normalen Zustande erst in einem Luftbade, dann aber im luftleeren Raume bei 100° getrocknet, so verliert sie 0,0623 oder 6,23 p. C. an ihrem Gewicht; wird sie alsdann bei Rothglühhitze gebrannt, so verliert sie noch 0,132 und erhält eine röthliche Farbe.

Während des Trocknens bei 100° entwickelt sich nicht bemerkbar Ammoniak, aber in einer verschlossenen Röhre geglüht, ja selbst schon bei einem einstündigen Trocknen im luftleeren Raume bei 110° schwärzt sie sich etwas und entwickelt Ammoniakdämpfe.

Um die aus dem organischen Stoffe entwickelte Quantität Stickstoff zu bestimmen, unterwarf ich die Erde einer Elementaranalyse und erhielt dabei folgende Resultate:

Angewandte Substanz 3,563 — 0,221 Wasser = 3,342 Gr.
Stickstoffgas = 6,5 Cb. C.; Temp. = 19°; Druck = 76,
woraus man für den Stickstoff ein Gewichtsverhältniss von 22 : 10,000 erhält.

Der unorganische Theil verwandelte sich merkwürdiger Weise beim Zerreiben in ein leichtes und homogenes Pulver; seine Zusammensetzung schien einiges Interesse darbieten zu

müssen, ich analysirte daher die im luftleeren Raume bei getrocknete Substanz und erhielt folgende Resultate:

Kieselsäure	50,6
Thonerde	26,5
Magnesia	9,1
Kalk	0,4
Eisenoxyd	0,2
Wasser und organische Stoffe	13,2.

Diese Zahlen stimmen mit einer theoretisch betrac Zusammensetzung von dreifach-kieselsaurer Thonerde, M sia und Kalk überein, in welchen der Sauerstoff der Basen dem der Kieselsäure wäre; sie würden demnach, unter Formel gebracht, geben:

Kieselsaure	Thonerde	50,3
—	Magnesia	35,1
—	Kalk	1,2
Eisenoxyd		0,2
Wasser und organische Stoffe		13,2.

Das Eisenoxyd ist in der That im freien Zustande in selnder, aber geringer Menge, immer aber in kleinen Adern darin enthalten.

Man kann aus diesen Versuchen schliessen, dass da sile Mehl wirklich mehrere organische Stoffe enthält, ob es nach der Beobachtung von Peltier keine unter den kroskope unterscheidbare organische Ueberreste in sich einsch

Wenn es nicht der Fall ist, so besitzt es offenbar fi allein einige nährende Eigenschaften, wenigstens ist diess Unmögliches; aber selbst in der Voraussetzung, dass die genschaften in einem Verhältnisse zur Stickstoffverbindung den, so sieht man doch, dass sie in dieser Beziehung stens dem hundertsten Theile ihres Gewichtes Kleber gleic men. Uebrigens rührt unter gewissen Umständen der Nutzen chen man davon erhalten hat, vielleicht von der Vermischun unorganischen Substanz her, die, indem sie das Volume gewöhnlichen Nährungsmittel ergänzt, die nährenden mit den Verdauungsorganen in eine innigere Berührung daher die Wirkung dieser Erde als Verbesserungs- und D mittel auf einem sandigen und kalkigen Boden noch w zweifelhaft erscheinen würde. Dabei sieht man ein, da

ganze Menge des organischen Stoffes nützlich sein könnte, da seine eigenthümliche Zusammensetzung die zur Unterhaltung des vegetabilischen Lebens nöthige Ammoniakverbindung liefern würde. Von dieser Seite betrachtet, wäre die Frage einfacher erörtert, wenn man dem geprüften Producte hinsichtlich seiner Wirkung als Düngemittel einen, gleichen Werth mit dem zwanzigsten Theile seines Gewichtes frischen und noch feuchten Mistes zuschriebe.

Nachschrift. Wir fügen hier eine kurze Zusammenstellung über die Gewohnheit des Erdessens hinzu, aus dem von Marchand verfassten Artikel: *Nahrungsmittel*, der *Medicinisch-chirurgischen Encyclopädie*, hrsg. v. d. Berliner med. Facultät, B. XXIV. entnommen.

— — Die Nahrungsmittel werden nur aus dem Pflanzen- und Thierreich entnommen, und die wenigen Fälle, wo ein Geniessen mineralischer Stoffe stattfindet, können nicht als wesentliche Ausnahmen betrachtet werden. Sowohl einige Thiere als auch einige Völkerschaften geniessen Erde und andere Mineralien. Dass Hühner Kalk verzehren, ist bekannt; das Gelüst mancher Kinder und schwangerer Frauen, Kalk, Kreide und ähnliche Stoffe zu geniessen, ist gleichfalls nicht selten; aber auch ausser diesen Idiosynkrasien, welche zum Theil durch eine bestimmte Beschaffenheit des Magensaftes und durch ähnliche Einflüsse hervorgerufen werden, wissen wir, dass einige Völker Erde geniessen, theils als Leckerei, theils als wirkliches Nahrungsmittel.

Schon Gumilla (*Histoire de l'Orinoque. Avignon 1758. T. I. p. 271. 282. T. III. p. 160*) berichtet, dass die Otomaken und Guamos in Guljana in den Zeiten, wo der Orenoko stark anschwelle, aus Hunger eine fette Thonerde sowohl allein, als auch mit Speisen gemengt, zu sich nehmen. Humboldt, welcher dieselben Gegenden besucht hat, bestätigt diess (*Reise in den Aequinoct.-Gegenden, B. IV. S. 557. Ansichten der Natur, Bd. I. S. 167*) und erzählt, dass diese Völker in den Monaten, wo die Nahrungsmittel selten sind, täglich ansehnliche Massen Erde zu sich nehmen, um ihren Hunger zu stillen, ohne dass es ihrer Gesundheit schade. Sie rösten einen feinen schmierigen grangelben Thon über Feuer, und formen Klösse daraus,

Poya-Klösse, welche sie aufbewahren, um sie in der Regenzeit, etwas angefeuchtet, mit einer Eidechse, Farrenkraut u. s. w. zu sich zu nehmen. Auch in den Zeiten, wo es nicht an Nahrungsmitteln fehlt, pflegen sie Erde zu geniessen. Labillardière hat die Bewohner von Neu-Caledonien eine Art Speckstein aus Noth essen sehen (*Relat. du voyage à la recherche de La Perouse, T. II. p. 322*), welcher nach Vauquelin's chemischer Analyse (*Bullet. de la soc. philom. T. III. p. 50*) ein Steatit ist, welcher aus Magnesia, Kieselsäure und Eisenoxyd besteht. Eine andere Erde enthielt nach demselben Chemiker nicht unbedeutende Mengen von Kupfer. So fand auch Leschenault, dass die Javaner Erde geniessen und dass die Bewohner des indischen Archipels zuweilen einen feinen Thon verzehren, Patu-Poka, nach welchem namentlich die schwangern Weiber sehr begierig sind.

Die Neger essen sowohl in ihrer Heimath als auch in der Sklaverei, und namentlich auf den Antillen, besonders auf Martinique, oft Erde. Dort mischen sie, wie Golberry von den Negern der Insel Los Idolos an der Mündung des Senegals erzählt, eine Erdart mit dem Reis. Moreau de Jonnés (*Observations sur les Géophages des Antilles, Journ. de Phys., de Chim., d'histoire natur. et des arts, 1816. Juill. T. LXXXIII. p. 435*) und Mason (*On Atrophia a ventriculo [mal d'estomac] or on dirteating, in Edinb. Med. and. Surg. Journ. 1833. Apr.*) geben an, dass das Erdessen der Neger nicht aus Hunger geschehe, sondern in Folge eines eigenthümlichen Gelüstes, welches indessen namentlich dort sich zeigt, wo die Verdauung durch den Genuss schlechter Nahrungsmittel darniederliegt. Die Substanz, welche die Bewohner der Antillen verzehren, wird *Malari* genannt. Nach Chanoollon wird eine Erde, *Couaa* genannt, auf Martinique auf den Märkten zum Verkaufe gebracht. Nur bei anhaltendem Genusse der Erde und wenn es im Uebermaasse geschieht, zeigen sich Krankheitssymptome, weshalb auch faule Sklaven sich dadurch krank zu machen suchen, um der Arbeit zu entgehen. Zuerst pflegen bedeutende Störungen der Verdauung einzutreten, Abmagerung, kachektisches Aussehen, schmuzig-gelbe und kalte Haut, Bleichheit der Lippen, weiss belegte Zunge, grosse Schwäche, beschwertes Athmen, Herzklopfen, Schwindel, Stupor. Schreitet

die Krankheit weiter vor, so werden sie wassersüchtig, das Blut ist wenig gefärbt und wässrig. Es finden sich im Pankreas Tuberkeln, auch im Peritonäum. Die Neger von Congo sollen am meisten der Krankheit unterworfen sein, welche im Allgemeinen *Mal d'estomac* genannt wird. Eine bessere Behandlung der Sklaven und gute Nahrung macht das Erdessen unter ihnen immer seltener. Weisse leiden auch auf Martinique fast niemals daran.

Humboldt glaubt, nur die heissen Himmelsstriche disponirten zu dieser Eigenthümlichkeit, indessen, abgesehen von den Fällen, wo Hungersnoth zum Erdessen führt, giebt es doch Völker des kalten und gemässigten Klima's, welche aus Vergnügen diess thun. Steller und Pallas erzählen von den Tungusen in der Nähe von Ochoyk, dass sie Thon unter ihre Speisen mischen (*Nord. Beiträge zur physis. u. geograph. Erd- u. Völkerbeschreibung, B. V*). Plinius (*Hist. natur, lib. XVIII. c. 29*) berichtet, dass die Römer eine Mehlspeise, *Alisa*, bereiteten, der sie Kreide oder weisse Erde beimengten.

Cotting (*Southam med. and surg. Journ. 1836*) erzählt, dass sich bei Richmond eine Thonart finde, welche von vielen Personen, besonders von Kindern, als Nahrungsmittel benutzt wird. Sie besteht aus 81 Kieselsäure, 12 Eisenoxyd, 34 Thonerde, 10 Magnesia und 13 Wasser. Auf dem Wege von Augusta nach Savannah haben die Erdesser grosse Ausgrabungen gemacht. Der Geschmack der Erde ist süsslich; die Personen, welche sie gekiessen, haben ein krankhaftes bleiches, leichenartiges Ansehen, wie die Quecksilberarbeiter (d. J. XI. 388). Als Leckerbissen selbst wird zuweilen die Erde gegessen; die indianischen Weiber am Magdalenenfluss und Orenoko essen gewöhnlich Erde, aus der sie Töpfe bereiten. Die Siegelerde von Lemnos wird von Türkinnen und Griechinnen gern gegessen; in der Mongolei verfertigt man aus wohlriechender Thonart aus der Provinz Patana kleine Schalen, aus denen man zuerst trinkt und sie dann geniesst. Ein Aehnliches geschieht in Chili in der Provinz St. Jago, wo Gefässe der Art unter dem Namen *Bucaro* verkauft und nach Peru und Spanien gesandt werden. Bei Estremos in Alentejo (in Portugal) wird gleichfalls dergleichen Erde dazu benutzt. Die Damen essen den

Lehm namentlich gern. Selbst Thiere fressen aus Hunger und Appetit Erde.

Auch in Europa nahm man zu Zeiten grosser Hungersnoth häufig zu dem Erdessen seine Zuflucht, indem man namentlich das Bergmehl (*Farina fossilis subterranea, lac Lunae Lin.*) vorzugsweise benutzte. Stephan Blancard berichtet, dass die Einwohner von Muskau in der Lausitz im dreissigjährigen Kriege aus Mergel Brod bereiteten. Micraelius erzählt, dass 1629 bei Camin in Pommern eine feine kalkige Erde zu Brod gebacken worden sei. Diese Beispiele lassen sich zu vielen vermehren. Ganz besonderes Interesse hat aber das Erdessen erhalten durch Ehrenberg's Entdeckung der Kieselpanzer von Infusorien in den Erdarten, welche genossen zu werden pflegen. Nicht alle Erden enthalten Infusorienleiber, z. B. die von Richmond nicht, und auch wohl die meisten Thonarten nicht, welche gegessen werden. Die Erde, welche Alcide d'Orbigny an L. v. Buch sandte und welche in der Stadt La Paz in Bolivia auf dem Markte verkauft wird, war eine Thonerde, welche viel Talk und Glimmer enthielt. Eben so war die Erde, welche Hr. v. Chamisso mitbrachte und welche den unglücklichen russischen Colonisten der Insel St. Matwey im Norden der aleutischen Inselgruppe das Leben fristete, vollkommen unorganisch. Hingegen giebt es in Schweden mehrere Gegenden, deren Einwohner Erde geniessen, welche Infusorien enthält. Dr. Genberg in Umea sagt darüber bei Gelegenheit der Entdeckung, dass 1832 eine grosse Menge Bergmehl in Schweden zu Brod verbacken worden war, welches Berzelius zur Untersuchung mitgetheilt wurde und in welchem Retzius eine grosse Menge Infusorien fand. Der Gebrauch dieser Erden als Zusatz zu dem Getreidemehl ist dort keinesweges neu, vielmehr lange und fortwährend in Anwendung. Da man keine schädliche Einwirkung auf die Gesundheit bemerkt hat, so hat man die Anwendung des roggenmehlartigen, nicht unangenehmen Zusatzes zu den Nahrungsmitteln nicht abrathen wollen, was ausserdem wahrscheinlich nichts geholfen haben würde, da die dortigen Bewohner nicht allein aus Mangel bei Misswachs die Erde geniessen, sondern auch bei niedrigen Kornpreisen, gewissermaassen als Confect. In den letzten Jahren sind allein Hunderte von Karren im See Litthaggsjöe

erhoben und zu Brod und Grütze verwandt worden. Eben so wird in Finnland diese Erde benutzt, und bei Laitela, in der Gegend von Wasa in Oesterbotten, wird auch eine pulverförmige weisse thonhaltige, nach Retzius aber nicht organische Erde als Zusatz zum Getreidemehl angewandt. Ehrenberg fand das Erdessen auch in Habyssinien, sowohl aus Armuth als aus Gewohnheit (*Ehrenberg*, in d. *Ber. d. Berl. Acad. 1837. S. 43. 1838. S. 5*). Im Ganzen findet man das Erdessen, wie Humboldt auch meinte, meistens bei den Völkern des Südens, wo die Natur mit verschwenderischer Fülle und Fruchtbarkeit ihre Gaben auf der Erde ausgestreut, und weniger im kargen Norden, wo erst Mühe und Arbeit den nöthigen Lebensunterhalt darbietet.

VI.

Notiz über das Nicotin oder das Alkali des Tabaks.

Von

BARRAL.

(Compt. rend. Janvier 1842. p. 224.)

Seit längerer Zeit beschäftige ich mich mit einer grössern Arbeit über den Tabak, welche ich nach ihrer Vollendung dem Urtheile der Academie vorzulegen beabsichtige. Da aber in Liebig's *Annalen* so eben eine Arbeit des Hrn. Ortigosa über eins der Producte des Tabaks, das Nicotin, erschienen ist, so theile ich der Academie vorläufig die von mir erhaltenen Resultate mit, welche Hr. Pelouze seit länger als 2 Monaten kennt.

Das Nicotin, 1809 von Vauquelin entdeckt, wurde 1828 von Posselt und Reimann untersucht. Diese Chemiker haben einige der Eigenschaften desselben mitgetheilt, aber sie haben die Zusammensetzung nicht bestimmt. Hr. Ortigosa hat es nicht rein erhalten, aber er hat die Analyse an den Doppelsalzen angestellt, die es mit Platin- und Quecksilberchlorid bildet, und findet, dass sich seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{10}H_{16}N_2$

ausdrücken lässt, die mit meinen Versuchen vollständig im Einklange steht.

Ich habe ungefähr 16 Gr. Nicotin gewonnen, da ich mit 20 Kilogr. trockner Tabaksblätter aus dem Elsass arbeitete. Ich lasse diese Blätter, wenn sie zerschnitten sind, mit einem durch Schwefelsäure angesäuerten Wasser digeriren und bringe sie nach 3 Tagen unter eine Presse. Diess Verfahren wiederhole ich so lange, bis die Blätter ihre Schärfe verloren haben, destillire alsdann die bis zur Hälfte eingedampfte Flüssigkeit über Kalk und finde in dem übergegangenen Wasser das Nicotin, welches ich ihm durch Umschütteln mit Aether entziehe. Den Rückstand behandle ich mit dem Wasserder ersten Destillation abermals, bis er nicht mehr bitter ist.

Auf diese Art erhalte ich eine braune ätherische Auflösung von Nicotin und entferne Aether, Wasser und überhaupt alle fremdartigen Stoffe, die flüchtiger sind als Nicotin, dadurch, dass ich das Ganze 14 Tage lang auf einer allmählig bis 140° steigenden Temperatur erhalte.

Darnach destillire ich die so concentrirte Flüssigkeit über gelöschtem Kalk in einem Strome trocknen Wasserstoffgases aus einer Retorte, die in einem Oelbade bis 190° erhitzt wird und deren gebogener und ausgezogener Hals in eine kleine trockne Flasche mündet. So geht das Nicotin, geschützt vor den Veränderungen, die etwa eine Berührung mit der Luft oder eine zu hohe Hitze bewirken könnte, leicht gefärbt über, und eine abermalige Destillation liefert es farblos und vollständig rein. Ammoniak enthält es nicht, denn, mit Chlorauflösung behandelt, giebt es nicht die geringste Spur von Stickstoff.

Es ist eine durchsichtige farblose, ziemlich bewegliche wasserfreie Flüssigkeit, die sich in Berührung mit der Luft verändert, braun und dickflüssig wird, von einem scharfen Geruche, der nur wenig an den des Tabaks erinnert, und von brennendem Geschmacke. Fest konnte ich es bei einer Temperatur von —10° nicht erhalten; es verflüchtigt sich ungefähr bei 250° und lässt einen kohligen Rückstand.

Es ist ein sehr heftiges Gift. Ein Hund mittlerer Grösse stirbt innerhalb 3 Minuten, wenn man ihm einen Tropfen Nicotin von weniger als 5 Mgr. auf die Zunge bringt. Es bläut rothes feuchtes Lakmuspapier und verhält sich wie ein fixes

kali. So verbindet es sich unter Wärmeentwickelung mit n Säuren und fällt aus ihren Auflösungen sowohl die Thonle, als alle Metalle. Es verbindet sich direct mit den Wasstoffsäuren. Seine einfachen Salze krystallisiren sehr schwer, il sie zerfliesslich sind, besser aber krystallisiren die Doppelze, die es mit mehreren Metallen bildet. Alle diese Salze d in Aether unauflöslich.

Durch eine mit Kupferoxyd angestellte Verbrennung von 367 Gr. Nicotin erhielt ich 0,692 Wasser und 2,313 Kohsäure.

Durch eine ähnliche Verbrennung von 0,466 Nicotin erlt ich 65,6 Cb. C. Stickstoff bei einer Temperatur von 16,2° d einem Drucke von 0,7705 M.

Daraus schliesse ich, dass die Zusammensetzung des Nilins folgende sei:

	Nach d. Versuche.		Nach der Theorie.	
Kohlenstoff	73,33	73,04	750,00	$= C_{10}$
Wasserstoff	9,42	9,72	99,84	$= H_{16}$
Stickstoff	17,04	17,24	177,04	$= N_2$
	99,79	100,00	1026,88.	

Dieses Alkali enthält also keinen Sauerstoff und hat im rhältnisse zu den anderen organischen Salzbasen eine sehr sse Sättigungscapacität. Diese Capacität wurde bestimmt rch die Analyse des einfachen chlorwasserstoffsauren Salzes l des Chloroplatinats von Nicotin.

Das chlorwasserstoffsaure Nicotin ist sehr zerfliesslich an r Luft, aber man erhält es wasserfrei, in langen Fasern krylisirt, indem man es mit trockner Chlorwasserstoffsäure betet und unter den Recipienten der Luftpumpe bringt. Es ist ss, flüchtiger als Nicotin, unauflöslich in Aether, sehr auflich in Wasser und Alkohol. Indem ich 0,733 Gr. desselen mit salpetersaurem Silber behandelte, erhielt ich 0,860 Chlorber, woraus für die Zusammensetzung desselben hervorgeht:

	Nach d. Versuche.		Nach d. Theorie.	
Salzsäure	29,74	455,12	455,12	$= Cl_2H_2$
Nicotin	70,26	1075,21	1026,88	$= C_{10}H_{16}N_2$
	100,00	1530,33	1482,00.	

Das Chloroplatinat von Nicotin erhält man als gelbes körges Pulver, wenn man die Auflösung von Platinchlorid durch

Nicotin fällt. Durch Glühen von 2,763 Gr. dieses Salzes gewann ich 0,961 Platinschwamm, was 34,25 p. C. Platin ergiebt.

Durch Verbrennung von 1,100 Gr. dieses Salzes mit Kupferoxyd erhielt ich 0,293 Kohlensäure und 0,313 Wasser.

Durch Verbrennung von 1,550 Gr. desselben Salzes erhielt ich 59 Cb.C. Stickstoff bei einer Temperatur von 15° und einem Drucke von 0,765 M.

Aus diesen 3 Analysen geht für das Chloroplatinat folgende Zusammensetzung hervor:

Kohlenstoff	21,12	$= C_{10}$
Wasserstoff	3,22	$= H_{18}$
Stickstoff	4,81	$= N_2$
Chlor	36,60	$= Cl_6$
Platin	34,25	$= Pt$
	100,00.	
$PtCl_4$	= 2118,40	
Cl_2H_2	= 455,12	
$C_{10}H_{16}N_2$	= 1026,63	
	3600,15.	

Auf gleiche Weise erhält man Doppelchlorüre des Nicotins mit den Chloriden von Quecksilber, Zinn und Eisen. Das Doppelsalz von Quecksilber und Nicotin, so wie das Zinnsalz, sind weiss, das Eisensalz ist gelblich-braun.

Alle die obigen Reactionen zeigen, dass das von mir gewonnene Nicotin ein ganz entschiedenes Alkali ist. Ich habe bis jetzt die Salze, welche es mit Sauerstoffsäuren bildet, noch nicht analysiren können. Es bleibt mir ausserdem noch übrig, zu zeigen, welche Art von Veränderung es durch die Berührung mit der Luft und eine hohe Temperatur erleidet. Ich hoffe, in dem Berichte, den ich der Academie vorlegen werde, ausser der Auflösung dieser Fragen noch zu erklären, wie sich das Nicotin in dem Tabake bilde.

Nachschrift. Die oben erwähnte Arbeit des Hrn. Ortigosa *) liefert analytisch dieselben Resultate, aber seine Darstellungsart des Nicotins scheint unvollkommener und weitläu-

---

*) Annalen der Chemie u. Pharm. Januar 1842.

r zu sein, wenn nämlich die von Barral angegebene alle zelheiten seines Verfahrens mittheilt. Nur finden sich in den len Arbeiten in Bezug auf einen Punct Angaben, die sich ht vereinigen lassen, da Hr. Barral das Nicotin durch Erzen bis auf 140° wasserfrei macht, während Ortigosa beiptet, dass das nicht wasserfreie Nicotin schon unter 100° lständig übergehe.

Zur Charakteristik des Nicotinplatinchlorids giebt Hr. Orgosa noch die Krystallform an, die er als schiefe vierseitige ulen des zwei- und 1gliederigen Systems, gebildet durch die ulenflächen *g* und die gerade Endfläche *c*, bezeichnet, deren inkel aber wegen Krümmung der Flächen nicht messbar waren.

VII.

Ueber die Oxydationsproducte des Leims.

Von

J. PERSOZ.

(Compt. rend. T. XIII. p. 141.)

Im Laufe meiner Versuche über die Molecülärbeschaffenit und die Classification der organischen Substanzen habe eine Erscheinung beobachtet, welche ich jetzt dem Urtheile Chemiker und Physiologen übergeben zu müssen glaube.

Wird der Leim, eine neutrale stickstoffhaltige Substanz, er oxydirenden Wirkung unterworfen, so ist er fähig, sich in nwasserstoffsäure, in Ammoniak und Kohlensäure zu verndeln. Ueberdiess findet bei diesen Producten, welche sich bemerkbaren Verhältnissen bilden, immer die Erzeugung ei: kleinen Quantität flüchtiger und riechender Fettsäuren statt, en Existenz von Chevreul angegeben worden ist. Der im wurde folgender Oxydation unterworfen: 40 Gr. wurden 2 Litern heissem Wasser aufgelöst, 300 Gr. Schwefelsäure ngesetzt, in eine tubulirte Retorte von ungefähr 3 Litern halt gegossen und an diese eine Vorlage angesetzt, die mit er Röhre verbunden war, um die Gase aufzufangen. Nachm diese saure Auflösung erkaltet war, wurden 160 Gr. doplt-chromsaures Kali hinzugesetzt, und die Retorte hierauf er-

wärmt. Die Wirkung trat bald darauf ein; sie gab sich durch eine starke Entwickelung von Kohlensäure zu erkennen, welche vollkommen rein war, wovon wir uns durch eine grosse Anzahl von Versuchen überzeugt haben. Sowie sich die Kohlensäure entwickelt hatte, condensirte sich in der Vorlage eine stark nach bittern Mandeln riechende Flüssigkeit, und auf der Oberfläche derselben wurde eine sehr kleine Menge eines ölartigen Stoffes bemerkbar.

Um die Gegenwart der bei der Destillation erhaltenen Cyanwasserstoffsäure in dieser Flüssigkeit nachzuweisen, haben wir uns nicht blos auf die Anwendung der gewöhnlichen Reactionsmittel, wie z. B. des salpetersauren Silberoxyds, der Eisensalze mit Kali und der Säuren beschränkt, sondern es wurde ein Theil mit fein zerriebenem Quecksilberoxyd in Berührung gebracht, hierauf filtrirt und hinreichend abgedampft. Beim Erkalten dieser Flüssigkeit erhielten wir vollkommen reine Krystalle von Cyanquecksilber, aus welchen man durch die Destillation Cyangas entwickeln konnte.

Was den bei der Destillation in der Retorte gebliebenen Rückstand anlangt, so wurde er concentrirt und durch Krystallisation davon getrennt; der grössere Theil bestand aus Chromalaun, gebildet durch die Veränderung des chromsauren Kali's auf Kosten der Elemente des Leims. Die Mutterlaugen wurden auf's Neue concentrirt, sie lieferten gefärbte Krystalle, welche, mit wenig Wasser ausgewaschen, farblos wurden, und mit Leichtigkeit erkannte man sie für schwefelsaures Ammoniak.

Diesen Versuch, den wir das erste Mal im Monat Juni 1840 machten, haben wir seit dieser Zeit zu verschiedenen Malen wiederholt, aber nie haben wir andere als die eben angeführten Producte erhalten.

Wir können hier nicht bei den Schlüssen verweilen, welche man in diesem Fall aus dem oben angeführten Versuch ziehen kann, im Betreff einer Molecülärzusammenstellung der elementaren Bestandtheile des Leims.

Ein für allemal glauben wir bemerken zu müssen, dass man nicht vergessen darf, dass die Chromsäure, indem sie die organischen Stoffe oxydirt, die Bildung von Producten veranlasst, die im Allgemeinen dieselben sind wie diejenigen welche durch die organischen Substanzen erzeugt werden, sobald sie

ter passenden Umständen, sei es durch die Luft oder den Sauerstoff, verändert werden. Man ist daher genöthigt, unter den normalen oder anormalen Secretionsproducten der Haut Ammoniak, Cyanwasserstoffsäure, oder die Producte, welche davon herrühren, nämlich Cyangas und Ameisensäure, aufzusuchen. Eine Thatsache, welche vor ungefähr vierzehn Jahren beobachtet wurde, liess glauben, dass in gewissen Fällen der Eiterung Cyanwasserstoffsäure entstehen könne. Der Dr. A. Motat war mit der Heilung einer Wunde von dieser Beschaffenheit beauftragt. Eines Tages brachte er mir Charpie und grünlichblau gefärbte Verbände, welche in Berührung mit der eiternden Wunde gewesen waren. Könnte nicht etwa diese Färbung dem Berlinerblau zugeschrieben werden, welches seinen Ursprung in der Wirkung des Eiters auf den Rost genommen haben würde, der zufällig in der zum Verband der Wunde angewandten Leinwand oder der Charpie sich befunden hat? Diess wäre sehr leicht mit Hülfe eines mit einem Eisensalze bedruckten Zeuges zu beweisen, wenn man es zum Verbinden gewisser Wunden anwendete.

Dumas bemerkte dabei, dass er in einem Falle einer Verletzung der Hände durch concentrirte Kalilauge eine ähnliche bläuliche Eiterung, die mehrere Tage anhielt, bemerkt habe.

VIII.

Ueber den Nicht-Isomorphismus des unterschwefligsauren und des schwefelsauren Natrons.

(Brief von DE LA PROVOSTAYE.)

(Compt. rend. T. XIII. p. 873.)

Die krystallographische Untersuchung einiger unterschwefligsaurer Salze hat mich einen fast allgemein angenommenen Irthum kennen gelehrt. Ich meine den Isomorphismus des unterschwefligsauren und des schwefelsauren Natrons. Ich habe mich überzeugt, dass das unterschwefligsaure Natron keineswegs mit dem schwefelsauren isomorph ist. Letzteres krystallisirt, wie Mitscherlich gezeigt hat, in zwei bestimmten Formen, aber weder die eine noch die andere derselben ist die

des unterschwefligsauren. Es würde überflüssig sein, die bekannten Formen des schwefelsauren anzuführen; was die des unterschwefligsauren anlangt, so krystallisirt es in dem schief rectangulären prismatischen System, und folgende Angaben bestimmen vollständig seine Gestalt.

Werth der Axen:

$$a:b:c = 0{,}7825:1:2{,}851.$$

Winkel der Axen:

$$a \text{ und } b = 76°\,2'.$$

Verhältniss der Flächen:

∞P. $\infty P\frac{1}{2}$ ($\infty P\infty$). oP ($P\infty$). P. $P\frac{1}{3}$.

IX.

Ueber das Romeïn, ein neues zu St. Marcel in Piemont gefundenes Mineral.

Von

DAMOUR.

(Compt. rend. T. XIII. p. 476.)

Dieses der Hauptsache nach aus antimoniger Säure und Kalk bestehende Mineral füllt eine Lücke in der allgemeinen Classification der Mineralien aus, denn bis jetzt kennt man noch keine Verbindung dieser Säure; es kommt in kleinen Quadratoctaëdern krystallisirt vor. Durch die hyacinthgelbe Farbe des Romeïns kann es mit dem Zirkon verwechselt werden; aber seine geringe Härte, verbunden mit dem Antimongeruch, den es beim Erwärmen giebt, bezeichnet sehr bald seine wahre Natur.

Die Zusammensetzung desselben ist folgende:

		Sauerstoff.	
Antimonige Säure	0,7931	0,1576	3
Eisenoxydul	0,0120	0,0027	
Manganoxydul	0,0260	0,0048	1
Kalk	0,1667	0,0468	
Kieselsäure	0,0064		
	1,0042.		

Die Säure enthält beinahe dreimal so viel Sauerstoff als die Basen, woraus die Formel hervorgeht:

$$(\dot{Ca}, \dot{Mn}, \dot{Fe})_2\, \ddot{Sb}_3.$$

X.

Tripoleënne.

Von

MARCEL DI SERRES.

(Compt. rend. T. XIV. p. 64.)

Das Mineral, welches mit dem Namen *Tripoleënne* bezeichnet wird, weil man es für denselben Zweck wie den Tripel für tauglich befunden hat, ist vor nicht langer Zeit von Jouville in der Gemeine von Croyselles (Ardèche), in der Nähe des Bartasstromes, entdeckt worden. Nach Marcel di Serres besteht es zum grössten Theile aus Kieselerde im pulverförmigen Zustande (0,90), ausserdem enthält es noch etwas Thonerde (0,06), ein wenig Kalk (0,03), Eisenoxyd und Magnesia (von jedem 0,01). Ueberdiess zeigt es noch Spuren einer organischen Materie, welche beim Durchsintern des Wassers durch die lockeren Schichten hineingekommen zu sein scheinen. Geschlämmt und hinlänglich getrocknet, kann es mit Vortheil als Polirmittel angewandt werden; diess versichern wenigstens die Bergleute.

XI.

Ueber die Chloressigsäure.

Von

L. H. F. MELSENS.

(Compt. rend. T. XIV. p. 114.)

Nimmt man die Typentheorie und das Gesetz der Substitutionen als Leitfaden an, so muss man unbedingt in der Chloressigsäure Wasserstoff dem Chlor substituiren, um wieder Essigsäure zu erzeugen; der Versuch hat in der That diese Voraussetzung bestätigt.

Er gelingt nur unter gewissen Umständen, aber dadurch ist uns die Möglichkeit an die Hand gegeben, das Chlor der Chloressigsäure durch ein Metall zu ersetzen.

Man muss auf die Chloressigsäure Wasserstoff im Entstehungsmomente wirken lassen; ich habe mich folgender Mittel bedient:

Löst man ein chloressigsaures Salz in Wasser auf und bringt Schwefelsäure und Zink hinein, so entwickelt sich auf die gewöhnliche Weise Wasserstoff; beim Untersuchen der Producte konnte ich darin keine Essigsäure entdecken.

Versucht man, den Wasserstoff durch eine Zersetzung des Wassers vermittelst einer Legirung von Antimon und Kalium zu erzeugen, so scheint die Entwickelung des Wasserstoffes in einer Auflösung eines chloressigsauren Salzes eben so lebhaft zu sein, als in reinem Wasser.

Wenn man ein Stück Kalium auf eine wässrige Auflösung der Chloressigsäure oder eines chloressigsauren Salzes wirft, so nimmt man dieselben Erscheinungen wahr, als wenn es auf Wasser geworfen wird.

Ich verzichtete auf diese Methode; die Entwickelung des Wasserstoffes liess mich annehmen, dass es ohne Wirkung sei; ich konnte es jedoch nicht gewiss bestimmen, da die Mengen der in diesen Versuchen angewandten Bestandtheile sehr gering waren.

Die Methode, deren ich mich bediente, um die Chloressigsäure in Essigsäure zu verwandeln, war folgende: Ich stellte mir ein Kaliumamalgam dar, das auf ungefähr 150 Th. Quecksilber 1 Th. Kalium enthielt, und brachte es in eine wässrige Auflösung der Chloressigsäure oder von chloressigsaurem Kali; während des Mengens erhob sich die Temperatur beträchtlich; ist die wässrige Auflösung concentrirt, so sieht man in grosser Menge ein Salz sich bilden; die Flüssigkeit, anfangs sauer oder neutral, nimmt eine stark alkalische Reaction an, und wenn man im Verhältnisse zum Kaliumamalgam einen kleinen Ueberschuss von Chloressigsäure anwendet, so entwickelt sich während der Dauer der Wirkung, die in sehr kurzer Zeit vollständig beendet ist, keine Spur Gas.

Man lässt hierauf einen Strom Kohlensäure in die Flüssigkeit, welche auf dem Quecksilber schwimmt, streichen, um das darin befindliche kaustische Kali zu sättigen, und dampft es dann bis zur Trockne ein; behandelt man die salzartige Masse mehrmals mit Alkohol, so erhält man ein Salz, welches genau die Eigenschaften des essigsauren Kali's besitzt; der in Alkohol unlösliche salzartige Rückstand enthält eine grosse Menge Chlorkalium und kohlensaures Kali.

Ich habe mich nicht überzeugt, ob gleichzeitig andere Salze zufällig noch gebildet werden, weil bei dem einen Versuche, bei welchem ich die angewandten Bestandtheile gewogen hatte, ich eine Quantität essigsaures Silberoxyd erhielt, welche fast der Menge der angewandten Chloressigsäure entsprach.

Das Resultat von den Analysen der Silbersalze war folgendes:

0,259 Gr. Silbersalz, niedergeschlagen, ausgewaschen und getrocknet, gaben 0,167 metallisches Silber, was 64,48 p. C. Ag giebt.

Dieses Salz war aus chloressigsaurem Kali dargestellt worden, welches Dumas analysirt und zu meiner Disposition gestellt hatte.

0,800 Gr. Silbersalz, gefällt, sehr sorgfältig ausgewaschen und getrocknet, lieferten 0,122 Wasser, woraus 1,69 p. C. H hervorgehen.

Dieses Salz war aus der krystallisirten und reinen Säure dargestellt.

Der geringe Verlust eines Tausendtheils bei dieser Analyse rührte von den Vorsichtsmaassregeln her, welche ich anwandte, um den Wasserstoffgehalt so genau wie möglich zu bestimmen. Das Auswaschen war sehr lange fortgesetzt worden und die kleine Menge des in einem voluminösen Niederschlage zerstreuten Chlorsilbers wurde gesammelt und zur Analyse aufbewahrt. Ich habe mich von der Gegenwart einer Spur Chlorsilber in dem analysirten Salze überzeugt, indem ich den Rückstand untersuchte.

0,546 krystallisirtes Silbersalz gaben:

0,096 Wasser, worin H = 1,95 p. C.

0,287 Kohlensäure, worin C = 14,33 —

Dieses Salz rührte von der Concentration des Waschwassers von dem vorhergehenden Salze her.

Die Zahlen stimmen mit denen des essigsauren Silberoxyds überein.

	Ber.		Gef. I.	II.	III.
C_4	= 300,0	14,36			14,33
H_6	= 37,5	1,79		1,69	1,95
Ag	= 1351,6	64,69	64,48		
O_4	= 400,0	19,16			
	2089,1	100,00.			

Diese Analysen haben die Reproduction der Essigsäure bewiesen; es bleibt mir nun noch übrig, in der Kürze zu untersuchen, auf welche Weise die Wirkung stattfindet.

Man kann annehmen, dass 6 Aeq. Wasser zersetzt werden sind. 3 Aeq. Wasserstoff nehmen das Chlor der Chloressigsäure auf, um Chlorwasserstoffsäure zu bilden, welche, nachdem sie sich mit dem Kali vereinigt, 3 Aeq. Chlorkalium liefern, während die anderen 3 Aeq. für die Bildung der Essigsäure zurückbleiben. Man erhält alsdann aus:

$$\underset{Cl_6}{C_4H_2O_4} + 6aq + 6K = \underset{K}{C_4H_6O_4} + 3K\,Cl_2 + 2KO + 4\,aq.$$

Man kann aber auch annehmen, dass das Kalium sich unmittelbar mit dem Chlor verbindet und dass nur 3 Aeq. Wasser in die Wirkung mit eingehen.

Wenn man indessen die Bildung der Chloressigsäure mit der Reproduction der Essigsäure vergleicht, so ist man fast genöthigt, anzunehmen, dass die Essigsäure nicht das unmittelbare Product der Wirkung ist. Das Kalium hat mehr Verwandtschaft zum Chlor als zum Sauerstoff, es verbindet sich wahrscheinlich direct mit ihm, und da in der Essigsäure das Chlor, welches den Wasserstoff wegnimmt, substituirt wird, so kann man dieselbe Voraussetzung machen und sagen, dass das Kalium das Chlor substituire. Die darauf folgende Wirkung des Wassers würde alsdann die Essigsäure erzeugen.

Man würde dann erhalten: Chlorkalium und Kaliumessigsäure:

$$\underset{Cl_6}{C_4H_2O_4} + 6K = 3K\,Cl_2 + \underset{K_3}{C_4H_2O_4}.$$

Die Kaliumessigsäure würde bei Gegenwart von Wasser nur von vorübergehender Existenz sein und sich in Kali und essigsaures Kali zersetzen:

$$\underset{K_3}{C_4H_2O_4} + 6aq = \underset{K}{C_4H_6O_4} + 2KO + 4\,aq.$$

Wenn diese Hypothese richtig ist, so kann man hoffen, Säuren zu erzeugen, in welchen, nach dem Typus der Essigsäure, der Wasserstoff durch ein Metall vertreten wird.

Nimmt man an, das die Chloressigsäure die Formel $C_2Cl_6 + C_2O_3$ habe, so ist die vollständige Umwandlung dieses Körpers in Essigsäure sehr verschiedenartig zu erklären; es müsste dann die Essigsäure Oxalsäure erzeugen, man würde alsdann bekommen:

$$2(C_2H_2O_4)+H_{12}=C_4H_8O_4+H_4O_8.$$

Ich habe mir vorgenommen, die Wirkung des Kaliums auch in dieser Beziehung zu studiren; aber der hohe Preis, den dieser Körper im Handel besitzt, hat mich verhindert, diese Versuche jetzt fortzusetzen, bis ich mir davon eine hinreichende Quantität auf einem andern Wege verschafft haben werde.

XII.

Ueber eine neue flüchtige Substanz, das Cyanoïl.

Von

ROSSIGNON.

(Compt. rend. T. XIII. p. 551.)

Im Laufe meiner Versuche über die flüchtigen Oele habe ich eine neue flüchtige Substanz entdeckt, welche unter die flüchtigen Oele zu zählen ist. Ich meine das Cyanoïl, welches sich bei mehreren Gelegenheiten bildet, besonders bei der Gährung der Mandelrückstände, der bei der Oelfabrication gebliebenen Oelkuchen und bei der Gährung gewisser Früchte, z. B. in dem Kirschwasser. Dieser Stoff ist bald mit der Cyanwasserstoffsäure, bald mit dem flüchtigen Oele der bittern Mandeln (Benzoylwasserstoff) verwechselt worden; aller Wahrscheinlichkeit nach hängt seine Bildung von einer gleichzeitigen Zersetzung des Amygdalins und vegetabilischen Eiweiss ab.

Es ist eine ölartige farblose flüchtige Flüssigkeit von einem kräftigen und durchdringenden Geruche, ähnlich dem der bittern Mandeln, und hat einen etwas herben und scharfen Geschmack; es röthet nicht das Lakmuspapier. In Wasser ist es vollkommen unlöslich. Sein spec. Gew. ist 1,009. Es brennt mit einer purpurrothen Flamme, welche Aehnlichkeit mit der des Cyans hat, und lässt einen geringen Rückstand von Kohle.

An der Luft verflüchtigt es sich langsam, ohne sich zu verändern. Mit einer alkoholischen Lösung von Kali behandelt, zeigt es gleichfalls keine Veränderung und schwimmt auf der alkoholischen Lösung. Chlor, Brom und Jod sind ohne Wirkung darauf. Trockne Chlorwasserstoffsäure zersetzt es, indem sie ihm den Sauerstoff entzieht, Wasser bildet und eine chlor-

haltige Flüssigkeit erzeugt, die wahrscheinlich ein Chlorid des Cyanöls ist; es ist grünlich-gelb gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte auf, die Auflösung wird schwarz und entwickelt etwas schweflige Säure. Salpetersäure vermischt sich in allen Verhältnissen damit, ohne einen Niederschlag zu erzeugen.

Seinen Eigenschaften nach hat es grosse Aehnlichkeit mit einem flüchtigen Producte, das man beim gelinden Erhitzen des Benzoylwasserstoffes mit einem Alkali erhält.

Es besteht aus:

Kohlenstoff	69,42
Wasserstoff	10,54
Sauerstoff	7,02
Stickstoff	13,02
	100,00.

Es löst sehr leicht Campher, Naphtalin, Wachs und Stearin auf und mischt sich in allen Verhältnissen mit dem Steinöl.

Die Darstellung dieses Productes ist sehr einfach. Man nimmt die Rückstände der Mandelkuchen, zerquetscht sie in einem Mörser, befeuchtet den Brei etwas und breitet ihn auf Papier aus; von Zeit zu Zeit muss man ihn umwenden. Bald nachher kommt die Masse in Gährung und es entwickelt sich etwas Essigsäure; hierauf schüttet man eine bestimmte Menge der gepulverten Substanz in eine mit einem Verstoss und einer tubulirten Vorlage versehene Retorte, die Vorlage wird bis zur Hälfte mit einer Auflösung von Kalihydrat angefüllt und in eine Kältemischung gestellt. Um das Aufblähen der Masse zu vermeiden, erhitzt man nur gelinde; anfangs entwickelt sich Essigsäure, die zum Theil vom Kali gesättigt wird. Was die ölartige Flüssigkeit (das Cyanöl) anlangt, so erscheint diese bald darauf in Gestalt von gelblichen Tropfen, welche auf dem Kali schwimmen. Sie enthalten bisweilen Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl). Um sie zu reinigen, behandelt man sie mit einer concentrirten Auflösung von Chlor, oder mit etwas Jod oder Brom, welche den Benzoylwasserstoff in Benzoylchlorid, Jodid oder Bromid, und Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure u. s. w. verwandeln. Man destillirt sie hierauf über Kali und erhält reines Cyanöl. Mengt man den Mandelbrei mit Käse und lässt das Ganze gähren, so erhält man nach einiger Zeit gleichfalls Cyanöl.

XIII.

Literarische Nachweisungen.

Archiv der Pharm. Von Brandes und Wackenroder. Febr. 1841.

Mittheilungen über verschiedene organ. Substanzen. Von E. Simon.

Untersuchung von Rad. Lapathi. Von Riegel.

Ueber Theobromin. Von Bley.

Vergleichende Versuche über Chlorpalladium und salpetersaures Silberoxyd als Reagens auf Jod. Von H. Baumann.

Repertorium der Pharm. Von Buchner. Bd. XXV. Heft 3.

Vergleichende Versuche über die Eigenschaften einiger arseniksaurer, selensaurer und schwefelsaurer Verbindungen zur Ermittelung einer Trennungsmethode von Arsenik, Selen und Schwefel. Von Anthon.

Untersuchung eines im Alaunschiefer vorkommenden Thonsilicates. Von Anthon.

Ueber Amygdalin aus der Rinde v. Prunus Padus. Von Heumann.

Ann. der Physik. Von Poggendorff. 1842. No. 1.

Notiz über basisch-chromsaure Salze. Von A. Bensch.

Verhältnisse, in welchen die schwefelsaure Kali-Thonerde mit Wasser sich verbinden kann. Von C. Hertwig.

Untersuchung einiger Mineralien, angestellt im Laboratorio des Prof. H. Rose.

Literatur.

Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von Dr. R. F. Marchand, Privatdocenten der Chemie an der Universität zu Berlin. 1. Lieferung. Berlin, bei Simon 1842. (Das ganze Werk erscheint in 3 Lieferungen, wovon die zweite Liefr. Ostern, die dritte im Juli d. J. erscheint.)

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten herausgeg. von J. Liebig, J. C. Poggendorff u. F. Wöhler. 1. Bandes 6. Liefr. (Schluss des 1. Bandes.) Braunschweig, bei Vieweg u. Sohn. 1842.

Jahresbericht über die Fortschritte der phys. Wissenschaften. Von J. Berzelius. Im Deutschen herausgeg. von F. Wöhler. 21. Jahrg. 2. Heft. Unorganische Chemie und Mineralogie. (Das 1.

Heft, die Physik, wird in Kurzem erscheinen.) Tübingen, Laupp'sche Buchhandlung. 1842.

Dr. Thomas Graham's Lehrbuch der Chemie. Bearbeitet von Fr. Jul. Otto, Prof. etc. 10. und 11. Liefr. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig, Druck u. Verlag von Fr. Vieweg u. Sohn. 1842.

Handbuch d. theoretischen Chemie. Von Leopold Gmelin. 4. Aufl. 1. Bandes 2. Lfrg. Heidelberg 1841, bei Winter.

Die galvanische Vergoldung, Versilberung, Verkupferung u. s. w. Bericht an den Dresdner Gewerbeverein etc. von Dr. Alexander Petzholdt. Dresden u. Leipzig, in Commission der Arnold'schen Buchhandl. 1842.

Chemische Untersuchung verschiedener Eiterarten und einiger anderer krankhafter Substanzen. Ein Beitrag zur pathologischen Chemie. Von Ernst Freiherrn v. Bibra. Berlin, Förstner. 1842. 8. 244 S.

W. Whewell. A History of the inductive Sciences from the earliest times to the present. 3 Vol. 2 l. 2 s.

Daniell. An introduction to the study of chemical philosophy. 16 Sh.

Chemistry, its application to agriculture and physiology. By J. Liebig. 9 Sh. 6 P.

Gregory. Schools of chemistry, a Letter to the Earl of Aberdeen on the state of the Schools of chemistry in the united Kingdom. 1 Sh.

Cours complet de Pharmacie. Première partie, Pharmacie Galénique. Deuxième part., Pharm. Chimique. Par L. R. Lecanu. T. prem. Par. 1842.

Lehrbuch der Stöchiometrie und der allgemeinen theoretischen Chemie. Von Rammelsberg. Berlin 1842. 2 Thlr.

XIV.

Ueber die Einwirkung des Wassers auf die Schwefelverbindungen der alkalischen Erden.

Von

H. ROSE.

(Aus d. Bericht. d. Berl. Academie.)

Durch Berzelius's wichtige Abhandlung über die alkalischen Schwefelmetalle und durch die von Berthier über die Schwefelverbindungen, welche vermittelst der Reduction der schwefelsauren Salze durch Kohle entstehen, ist unsere Kenntniss über die Natur und Zusammensetzung derselben so vollständig aufgeklärt worden, dass es scheinen muss, als ob dieser Gegenstand gänzlich erschöpft worden wäre. Es zeigen indessen die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden gegen Wasser Erscheinungen, die bis jetzt der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen zu sein scheinen.

Schwefelbaryum.

Ich habe die meisten Untersuchungen mit diesem Schwefelmetall angestellt, theils weil die Versuche mit demselben wegen der vollkommenen Abscheidung der Baryterde als schwefelsaures Salz besonders leicht entscheidende Resultate geben, theils auch weil gerade das Schwefelbaryum mannigfaltigere Producte bei seiner Behandlung mit Wasser bildet als die Schwefelverbindungen der Metalle der andern alkalischen Erden.

Das Schwefelbaryum, auf die bekannte Weise aus schwefelsaurer Baryterde durch Kohle bei Weissglühhitze erhalten, wurde mit kaltem Wasser übergossen, damit während 24 Stunden, gegen den Zutritt der Luft sorgfältig geschützt, stehen gelassen und oft während dieser Zeit stark umgeschüttelt. Die Menge des angewandten Wassers war lange nicht hinreichend, um alles Schwefelbaryum aufzulösen. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit von dem Ungelösten abgegossen, auf dasselbe von Neuem eine gleiche Menge von kaltem Wasser gegossen, und eben so verfahren wie vorher. Nachdem dieses neunmal wiederholt worden war, war ziemlich das ausgezogen, was im Wasser auflöslich war, und nur die überschüssige Kohle war

ungelöst zurückgeblieben. Es wurden auf diese Weise vier Flüssigkeiten erhalten, wovon jede sogleich untersucht wurde.

Die erste Flüssigkeit war von schwach gelblicher Farbe, gab auch, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, eine Trübung von weissem Schwefel. Mit einer gesättigten neutralen Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul vermischt, entwickelte sie aus ihr sogleich unter Brausen viel Schwefelwasserstoffgas. Sie wurde vollständig auf die Weise oxydirt, dass vermittelst Chlorwasserstoffsäure das Schwefelwasserstoffgas aus ihr entwickelt und dieses in eine Mengung von rauchender Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure geleitet wurde, wodurch es sich in Schwefelsäure, ohne Absatz von Schwefel, verwandelte. Vermittelst eines anhaltenden Stromes von atmosphärischer Luft wurde möglichst viel aufgelöster Schwefelwasserstoff in das Königswasser aus der Flüssigkeit getrieben und sodann durch letztere so lange Chlorgas geleitet, bis aller in ihr noch befindliche Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure verwandelt worden war. Dieses weitläuftige Verfahren war zur vollständigen Oxydation nothwendig; denn wurde unmittelbar in die Auflösung des Schwefelbaryums Chlorgas geleitet, so war es nicht möglich, durch dasselbe vollständig allen Schwefel zu oxydiren, da er mit zu vieler schwefelsaurer Baryterde umhüllt wurde. — Die erhaltenen oxydirten Flüssigkeiten wurden zusammengegossen; in der von der sich abgesetzten schwefelsauren Baryterde abgesonderten Flüssigkeit gab eine Auflösung von Chlorbaryum sogleich einen sehr starken Niederschlag.

Die zweite erhaltene Flüssigkeit, auf dieselbe Weise behandelt, verhielt sich wie die erste Flüssigkeit.

Die dritte Flüssigkeit zeigte, mit schwefelsaurer Manganoxydulauflösung vermischt, nur einen sehr schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff, gab indessen eine reichliche Entwickelung von diesem Gase durch Vermischung mit Chlorwasserstoffsäure. Nach der Oxydation gab in der von der schwefelsauren Baryterde getrennten Auflösung Chlorbaryum nur eine sehr schwache Fällung.

Aus der vierten Flüssigkeit wurde zwar durch Chlorwasserstoffsäure reichlich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, aber durch Manganoxydulauflösung kein Geruch von diesem Gas erzeugt. In der oxydirten Flüssigkeit gab nach Absonderung

r schwefelsauren Baryterde Chlorbaryumauflösung keinen derschlag, wohl aber Schwefelsäure.

In der fünften Flüssigkeit zeigte sich durch Manganoxy-lauflösung kein Geruch nach Schwefelwasserstoff, wohl aber rde dadurch noch eine fleischrothe Fällung von Schwefel-ngan bewirkt, obgleich Säuren nur eine sehr schwache Ent-ckelung von Schwefelwasserstoffgas veranlassten. In der ydirten Auflösung wurde nach Absonderung der schwefel-ren Baryterde ein sehr starker Niederschlag durch Schwefel-re erzeugt.

Die sechste Flüssigkeit zeigte fast keinen Geruch nach wefelwasserstoff durch Uebersättigung mit Säuren. Schwe-säure brachte aber in ihr einen sehr starken Niederschlag von wefelsaurer Baryterde hervor. In der oxydirten Flüssigkeit ugte nach Absonderung der schwefelsauren Baryterde wefelsäure eine sehr starke Fällung.

Die siebente Flüssigkeit zeigte keinen Geruch nach Schwe-wasserstoff durch Uebersättigung mit Säuren; indessen gab neutrale Eisenoxydulauflösung mit ihr eine schwärzliche be, obgleich die Auflösung des schwefelsauren Mangan-uls keine deutliche fleischrothe, sondern nur eine weisse lung hervorbrachte, die an der Luft braun wurde. Durch dation wurde in ihr nur eine sehr geringe Menge von wefelsaurer Baryterde erzeugt, aber in der davon abfiltrirten sigkeit gab Schwefelsäure einen sehr starken Niederschlag.

Die achte Flüssigkeit gab keine schwärzliche Färbung mit enoxydulauflösung, mit Manganoxydulauflösung nur einen sen, an der Luft braun werdenden Niederschlag. Durch dation wurde in ihr keine schwefelsaure Baryterde, aber mittelst Schwefelsäure in ihr eine bedeutende Fällung erzeugt.

Die neunte Flüssigkeit verhielt sich eben so.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass das Schwefel-yum bei seiner Behandlung mit Wasser sich nicht unzersetzt n auflöst. Wird es nach und nach mit Wasser behandelt, st diess zuerst eine Verbindung von Schwefelbaryum mit wefelwasserstoff auf, dann ziemlich reines Schwefelbaryum, f Schwefelbaryum mit Baryterde und endlich reine yterde.

Die ersten beiden erhaltenen Flüssigkeiten enthielten, aus dem Verhalten gegen Reagentien hervorgeht, Bary sulfhydrür (Baryumsulfhydrat *)), die dritte Flüssi Schwefelbaryum mit einer sehr geringen Menge von Bary sulfhydrür, die vierte Schwefelbaryum mit etwas Baryt die fünfte wenig Schwefelbaryum mit viel Baryterde und folgenden nur Baryterde mit Spuren von Schwefelbaryum, noch in der sechsten und siebenten Flüssigkeit entdeckt den konnten.

Wenn man grössere Mengen von Schwefelbaryum mit W ser auskocht, so erhält man dieselben Producte. Die stalle, welche sich aus den erkalteten Flüssigkeiten abse sind theils Baryterdehydrat, theils unter gewissen Umst Schwefelbaryum, theils chemische Verbindungen von Baryt hydrat mit Schwefelbaryum. Aufgelöst bleibt das Bar sulfhydrür, da diess von allen Substanzen, welche sich Behandlung des Schwefelbaryums mit Wasser bilden, das löslichste ist. — Ich will über alle diese sich bildenden ducte mir einige Bemerkungen erlauben.

Baryterdehydrat. — Werden die Krystalle, welche auf die eben angeführte Weise aus den erkalteten Flüssigk absetzen, noch einmal oder einige Male in kochendem W aufgelöst, so sind die durch's Erkalten wieder erzeugten stalle reines Baryterdehydrat. Man kann sie so frei von Sc felbaryum erhalten, dass sie, mit Säuren übersättigt, nicht de lingsten Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigen. Nach se rem und vollkommenem Pressen zwischen Löschpapier enth sie so viel Wasser, wie man in dem auf andere Weise erh

*) Der Name Sulfhydrat für die Verbindungen des Schw wasserstoffes mit basischen Schwefelmetallen ist für die deutsche mische Nomenclatur kein glücklich gewählter, da man durch i eine Verbindung des Wassers erinnert wird. Zweckmässiger, länger ist für Baryumsulfhydrat der ältere Name: wasserstoffsc liges Schwefelbaryum. Ich habe den Namen Sulfhydrat hier beibehalten können, obgleich er in chemische Lehrbücher übergegangen ist, weil zu gleicher Zeit oft von dem Baryterdehydrat die ist, das in seiner Zusammensetzung keine Aehnlichkeit mit Baryumsulfhydrat hat. Ich habe dafür den Namen Sulfhydrd braucht, obgleich er auch kein recht glücklich gewählter ist.

Hydrate annimmt, nämlich 10 Atome auf ein Atom der Baryterde.

Dass bei der Auflösung des Schwefelbaryums in kochendem Wasser Krystalle von Baryterdehydrat sich bilden können, haben Liebig bemerkt. Er schreibt indessen die Erzeugung der Baryterde neben der des Schwefelbaryums dem Umstande zu, dass in diesem Falle das Gemenge der schwefelsauren Baryterde mit Kohle nicht bis zur Weissglüh-, sondern nur bis zur Rothglühhitze gebracht worden wäre, in welchem letztern Falle nur die Hälfte der Baryterde reducirt und sich Doppel-Schwefelbaryum gebildet hätte. Dass sich letzteres in der Auflösung beim Zutritt der Luft bilden kann, werde ich weiter unten zeigen. Es ist indessen kein unmittelbares Product, das sich bei der Behandlung des Schwefelbaryums mit Wasser bildet.

Baryterdehydrat mit Schwefelbaryum. — Wenn Schwefelbaryum, durch Glühen der schwefelsauren Baryterde mit Kohle erzeugt, mit einer nicht zu grossen Menge Wassers ausgekocht wird, so setzen sich aus der erkalteten filtrirten Flüssigkeit, wenn sie sehr lange beim Ausschluss der Luft aufbewahrt wird, früher als das Baryterdehydrat Krystalle ab, die aus Baryterdehydrat mit Schwefelbaryum bestehen. Es ist bisweilen schwer zu entscheiden, ob man eine Mengung von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat erhalten hat, oder eine chemische Verbindung beider. Dieses ist besonders der Fall, wenn die Auflösung des Schwefelbaryums nicht sehr lange aufbewahrt worden ist. Denn dann bilden die Krystalle, wenn man sie aus der Flüssigkeit genommen und durch schnelles Pressen zwischen Löschpapier von aller Mutterlauge befreit hat, nur ein grobes krystallinisches Pulver von weisser Farbe, in welchem es unmöglich ist, zu unterscheiden, ob es eine homogene Substanz oder ein Gemenge sei.

Ich habe indessen eine Flüssigkeit, welche ich durch Auskochen von Schwefelbaryum mit nicht zu vielem Wasser erhalten hatte, gegen den Zutritt der Luft geschützt, mehrere Jahre an einem kühlen Orte aufbewahrt. Die sich zuerst ausgeschiedenen Krystalle waren schuppig, aber mehrere Monate später bildeten sich über diesen sehr grosse Krystalle von ⅓ bis ½ Zoll Länge. Von diesen konnten mehrere Individuen,

von welchen man sich mit Bestimmtheit überzeugen konnte, d
sie alle dieselbe Krystallform hatten, zur Untersuchung a
wandt werden. Sie waren von einer weissen Farbe, wu
aber später gelblich. Die Krystalle hatten ein tafelartiges A
sehen und erschienen wie Hexagondodekaëder mit stark a
stumpften Endecken. Durch die Analyse zeigten sie sich
sammengesetzt aus 1 At. Baryterde, 3 At. Einfach-Schwe
baryum und 28 At. Wasser. Nimmt man im Baryterdehy
10 At. Wasser an, so verbindet sich das Schwefelbaryum
6 At. Wasser, und die chemische Verbindung würde durch
Formel $\dot{Ba}\dot{H}_{10} + 3\dot{Ba}\dot{H}_6$ ausgedrückt werden können. In
That verbindet sich auch das Schwefelbaryum, wenn es
isolirten Zustande dargestellt wird, gewöhnlich mit 6 At. Wa

Auch die sich zuerst gebildeten schuppenförmigen K
stalle, von denen nicht mit Bestimmtheit behauptet werden k
dass sie keine Mengung seien, wurden untersucht. Ich f
sie annähernd nach der Formel $4\dot{Ba}\dot{H}_{10} + 3\dot{Ba}\dot{H}_6$ zusamm
gesetzt.

Ich habe noch eine dritte Analyse einer Verbindung
Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat angestellt, die zwar a
nach dem Pressen zwischen Löschpapier nur ein weisses kr
stallinisches Pulver darstellte, dessen Zusammensetzung sich i
dessen bemerkenswerth zeigte. Die Verbindung wurde erhal
indem eine Auflösung von Schwefelbaryum in einer Retorte
mehrere Stunden gekocht wurde, während man das abdestill
Wasser, mit welchem sich Schwefelwasserstoffgas entwickel
sorgfältig durch neues kochendes Wasser ersetzte und da
durch Abdampfen concentrirte, wobei sie durch Erkalten
schoss. Sie zeigte sich bei der Untersuchung nach der For
$\dot{Ba}\dot{H}_{10} + \dot{Ba}\dot{H}_{10}$ zusammengesetzt. Das Schwefelbaryum ist
dieser Verbindung nicht wie in den anderen mit 6 At. Wa
sondern mit eben so vielen Atomen Wasser verbunden, wie
Baryterde im Baryterdehydrat.

Ich habe schon oben angeführt, dass von den untersuch
Verbindungen des Baryterdehydrats mit dem Schwefelbary
ich nur von der ersten mit grosser Bestimmtheit behaupten k
dass sie kein Gemenge sei. Aber gerade die Zusammensetzu
der zuletzt angeführten macht es wegen ihrer Einfachheit wahr

heinlich, dass auch sie wohl eine selbstständige ist. Nimmt man aber dieses an, so kann Baryterdehydrat mit Schwefelbaryum sich in mehreren Verhältnissen verbinden.

Werden die Verbindungen des Baryterdehydrats mit dem Schwefelbaryum in heissem Wasser aufgelöst, so krystallisirt aus der erkalteten Auflösung reines Baryterdehydrat.

Schwefelbaryum. — Ich erhielt das Schwefelbaryum, frei aber nie völlig rein vom Baryterdehydrat, wenn ich das durch Glühen des Gemenges von schwefelsaurer Baryterde mit Kohle haltene Schwefelbaryum mit kochendem Wasser behandelte, aus Auflösung möglichst alles Baryterdehydrat und die chemischen Verbindungen desselben mit Schwefelbaryum ausschied, nun ein Concentriren der Auflösung in einer Retorte nöthig ist, aus der Flüssigkeit, die von den ausgeschiedenen krystallinischen Substanzen abgesondert worden war. Dieselbe enthält neben Sulfhydrür Schwefelbaryum, welches letztere erhalten wurde, wenn ich die Flüssigkeit noch ferner in einer Retorte abdampfte. Beim Erkalten schied sich Schwefelbaryum aus, und das Sulfhydrür blieb aufgelöst. Während des Abdampfens entwickelt sich mit den Wasserdämpfen Schwefelwasserstoffgas.

Das erhaltene Schwefelbaryum ist, wenn es vollständig zwischen Löschpapier getrocknet worden ist, ein krystallinisches Pulver von vollständig weisser Farbe. Es wird nicht gelblich durch Liegen an der Luft, sondern auch selbst, wenn es beim Ausschluss derselben aufbewahrt wird.

Die Auflösung des Schwefelbaryums in Wasser bleibt gefärbt, wenn sie mit neutraler schwefelsaurer Manganoxydulauflösung versetzt wird. Wird indessen das Schwefelbaryum vollständig oxydirt, so giebt die von der schwefelsauren Baryterde abgesonderte Flüssigkeit eine Fällung mit Schwefelsäure, ein Beweis, dass das erhaltene Schwefelbaryum nie rein vom Baryterdehydrat war. Bisweilen war indessen die Fällung so unbedeutend, dass man deutlich aus der geringen Menge schliessen konnte, dass das Baryterdehydrat, als eine Verbindung von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat, nur gemengt, nicht chemisch mit dem Schwefelbaryum verbunden gewesen ist.

Ich habe Analysen vom Schwefelbaryum angestellt, das zu verschiedenen Zeiten erhalten worden war. Ich erhielt dabei

7,02; 4,46 und 0,92 p. C. Baryterde, welche als Hydrat mit dem Schwefelbaryum verbunden war. Das Schwefelbaryum enthielt nach der ersten und zweiten Analyse 6 At. Wasser, nach der dritten aber etwas mehr als 6 At.

Das Schwefelbaryum entwickelt, wie ich schon oben bemerkt habe, kein Schwefelwasserstoffgas, wenn es mit der Auflösung eines Manganoxydulsalzes vermischt wird. Dies ist indessen nur der Fall, wenn man eine Quantität davon gleich mit so vielem Wasser behandelt, dass sie davon aufgelöst wird. Behandelt man indessen eine grössere Menge von Schwefelbaryum und selbst solches, das noch Baryterdehydrat enthalten kann, nach und nach mit bei weitem weniger Wasser, als zur vollständigen Auflösung erforderlich ist, so verhält es sich ganz so wie das Schwefelbaryum, welches unmittelbar von schwefelsaurer Baryterde vermittelst Kohle erhalten worden ist. Die ersten Mengen der Auflösung entwickeln viel Schwefelwasserstoffgas mit Auflösungen von Manganoxydulsalzen und enthalten Baryumsulfhydrür; die letzteren Mengen enthalten Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat, und zuletzt nur Baryterdehydrat.

Schwefelbaryum mit Schwefelwasserstoff. — Die Flüssigkeiten, aus denen sich das Schwefelbaryum durch Krystallisation abgeschieden hat, entwickeln einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff, wenn sie mit neutraler Manganoxydulauflösung vermischt werden. Ist die Flüssigkeit nur einigermaassen concentrirt, so entweicht dabei der Schwefelwasserstoff gasförmig unter starkem Brausen. Sie enthalten daher das Sulfhydrür des Schwefelbaryums.

Die Flüssigkeiten sind mehr oder weniger gelblich gefärbt. Aber die gelbe Farbe ist ihnen nicht eigenthümlich. Dieselbe rührt von einer höhern Schwefelungsstufe des Baryums her, die sehr leicht entsteht, wenn auch nur die geringste Menge von atmosphärischer Luft mit der Auflösung des Sulfhydrürs in Berührung kommt. Allen Chemikern ist hinlänglich bekannt, wie schwer es ist, das Sulfhydrür des Schwefelammoniums farblos zu erhalten. Wenn der Wasserstoff des Sulfhydrürs sich mit Wasser oxydirt, so verbindet sich der ausgeschiedene Schwefel zu einer höhern Schwefelungsstufe des Metalles.

Concentrirt man die Auflösung des Baryumsulfhydrürs durch Abdampfen in einer Retorte, so entweicht mit den Was-

serdämpfen Schwefelwasserstoffgas. Endlich erstarrt bei gehöriger Concentration die Flüssigkeit durch's Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die, mit Manganoxydulauflösung behandelt, eine äusserst starke gasförmige Entwickelung von Schwefelwasserstoff veranlasst.

Ich habe dieses feste Baryumsulfhydrür nicht quantitativ untersucht, da es wohl schwer frei einerseits von einer höhern Schwefelungsstufe, andrerseits vom Schwefelbaryum und selbst wohl von etwas Baryterdehydrat erhalten werden kann. Es ist nicht auflöslich in Alkohol, weshalb derselbe zur Abscheidung der verschiedenen Substanzen untauglich ist.

Die höheren Schwefelungsstufen des Baryums verbinden sich nicht mit Schwefelwasserstoff, und in dem Maasse, dass das Sulfhydrür Schwefel aufnimmt, verliert es Schwefelwasserstoff. Wird die Auflösung des Baryumsulfhydrürs mit gepulvertem Schwefel gekocht, so entwickelt sich der Schwefelwasserstoff gasförmig unter starkem Brausen. Sie hat dann die Eigenschaft, mit neutraler Manganoxydulauflösung versetzt, Schwefelwasserstoffgas zu entwickeln, vollständig verloren.

Das Schwefelwasserstoffgas, welches aus der Auflösung des Sulfhydrürs vermittelst Kochen mit gepulvertem Schwefel entwickelt wird, zeigt einen besonders unangenehmen Geruch, zumal das, welches gegen das Ende entweicht. Wahrscheinlich enthält es eine höhere Schwefelungsstufe des Wasserstoffes aufgelöst.

Wird die Auflösung des Baryumsulfhydrürs mit Jod nach und nach versetzt, so entwickelt sich beim Zusatz von wenig Jod Schwefelwasserstoffgas unter Absatz von Schwefel; sowie indessen mehr Jod hinzugefügt wird, zersetzt dasselbe den Schwefelwasserstoff und die Auflösung wird durch freie Jodwasserstoffsäure sehr sauer. — Versetzt man hingegen das Gemenge von Schwefelbaryum mit Kohle, welches man durch Zersetzung der schwefelsauren Baryterde erhalten hat, mit Wasser und dann mit Jod, so erhält man unter Absatz von Schwefel eine neutrale Auflösung von Jodbaryum.

Die Bemerkung, dass unter gewissen Umständen eine Auflösung von Schwefelbaryum mit Jod eine sehr saure Auflösung geben kann, theilte mir vor längerer Zeit Hr. Wittstock mit, der bedeutende Quantitäten von Jodbaryum bereitet, um aus

denselben durch Zersetzung mit schwefelsaurem Kali ein sehr reines Jodkalium darzustellen. Diese Bemerkung ist die Veranlassung zu dieser Arbeit geworden.

Das Schwefelbaryum zerfällt also, wie aus den angeführten Thatsachen folgt, durch Behandlung mit Wasser, indem es die Bestandtheile desselben aufnimmt, in Schwefelwasserstoff und in Baryterde. Die Neigung indessen des Schwefelwasserstoffes, mit Schwefelbaryum ein Schwefelsalz zu bilden, bewirkt, dass sich Baryterde als Hydrat abscheidet und jenes Schwefelsalz aufgelöst bleibt, da der Unterschied der Auflöslichkeit beider in Wasser gross ist. Das Baryterdehydrat scheidet sich theils rein ab, theils verbindet es sich mit Schwefelbaryum zu eigenthümlichen Verbindungen, die löslicher sind als das reine Baryterdehydrat, in welchen Doppelverbindungen indessen die Bestandtheile mit so wenig Verwandtschaft verbunden sind, dass durch Umkrystallisation das schwerlöslichere Baryterdehydrat sich rein ausscheidet, während das Schwefelbaryum von Neuem durch Wasser auf die erwähnte Weise zersetzt wird. — Durch einmaliges Kochen mit Wasser scheint das Schwefelbaryum gewöhnlich in Sulfhydrür und in Verbindungen von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat zu zerfallen, welche letztere durch nochmalige Behandlung mit Wasser Baryterdehydratkrystalle absetzen, während das Schwefelbaryum zerlegt wird.

Man könnte es auffallend finden, dass unter den Producten der Zersetzung des Schwefelbaryums vermittelst des Wassers auch ziemlich reines Schwefelbaryum im wasserhaltigen Zustande erhalten werden kann. Aber so wie einerseits das Baryterdehydrat sich mit Schwefelbaryum verbindet, kann auch wohl das Baryumsulfhydrür Schwefelbaryum aufnehmen. Wenn aber die Auflösung dieser Verbindung abgedampft wird, so wird Schwefelbaryum frei, theils indem Schwefelwasserstoffgas mit den Wasserdämpfen gasförmig entweicht, theils indem durch Concentrirung und Erkaltung der Auflösung das Schwefelbaryum sich vom Sulfhydrür trennt, sich krystallinisch ausscheidet und durch eine zu geringe Menge Wasser und durch die Gegenwart der Auflösung des Sulfhydrürs der Zersetzung entgeht, die es bei Abwesenheit desselben durch mehr Wasser erleiden kann.

Man könnte gegen diese Ansicht einwenden, dass reines

Schwefelbaryum sich auch durch kaltes Wasser aus der Masse darstellen lässt, die durch Zersetzung der schwefelsauren Baryterde vermittelst Kohle erhalten wird. Denn die Versuche, welche mit dieser Masse angestellt und die im Anfange dieser Abhandlung erwähnt worden, zeigen, dass, nachdem dieselbe nach und nach durch kaltes Wasser erschöpft wurde, die dritte und vierte erhaltene Flüssigkeit Schwefelbaryum enthielten, von denen die eine mit einer nur geringen Menge von Baryumsulfhydrür, die andere mit etwas Baryterdehydrat verbunden war.

Man kann indessen dagegen einwenden, dass in beiden Auflösungen eben so gut Baryumsulfhydrür und Baryterdehydrat in dem Verhältniss zugegen sein konnten, dass durch die Oxydation derselben nur schwefelsaure Baryterde, in einem Falle mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, im andern Falle mit etwas überschüssiger Baryterde entstehen musste. Bei gehöriger Concentration treten dann Umstände ein, unter denen Baryumsulfhydrür und Baryterdehydrat sich zu krystallisirtem Schwefelbaryum verbinden können.

Schwefelstrontium.

Schwefelstrontium wird vom Wasser auf eine noch auffallendere Weise als Schwefelbaryum zersetzt. Es wurde zu den Versuchen Schwefelstrontium angewandt, das durch Behandlung von schwefelsaurer Strontianerde mit einem Ueberschusse von Kohle in der Weissglühhitze erhalten worden war. Die durch Kohle schwarz gefärbte Masse, mit Wasser ausgekocht, setzte beim Erkalten eine bedeutende Menge von Strontianerdehydrat ab, welches, nachdem es durch Pressen zwischen Löschpapier von der Mutterlauge so viel wie möglich gereinigt worden war, vollkommen weiss erschien und bei der Auflösung in Säuren einen höchst unbedeutenden Geruch von Schwefelwasserstoff entwickelte.

Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit entwickelte, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul versetzt, unter Brausen Schwefelwasserstoffgas.

Als das Auskochen der kohligen Masse fortgesetzt wurde, so zeigten die erhaltenen filtrirten Flüssigkeiten endlich fast gar

keinen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas durch Säuren, und sie enthielten fast reine Strontianerde aufgelöst.

Wurden die vom Strontianerdehydrat getrennten Flüssigkeiten in einer Retorte abgedampft, so entwich mit den Wasserdämpfen mehr Schwefelwasserstoffgas, als dies bei den Auflösungen des Baryumsulfhydrürs der Fall ist. Beim Erkalten setzte sich aber aus den concentrirten Flüssigkeiten wiederum nur reines Strontianerdehydrat ab, während Strontiumsulfhydrür aufgelöst blieb; es musste die Concentration bis zu einem ziemlich geringen Volumen fortgesetzt werden, um die Krystalle des erhaltenen Hydrats mit etwas Schwefelstrontium oder vielmehr mit Sulfhydrür gemengt zu erhalten.

Es glückte mir nicht, aus den Auflösungen weder Schwefelstrontium, noch Verbindungen desselben mit Strontianerdehydrat darzustellen.

Ich habe das Strontianerdehydrat, das aus ziemlich durch Abdampfung concentrirten Auflösungen erhalten worden war, untersucht und es bei verschiedenen Bereitungen von derselben Beschaffenheit gefunden. Es enthielt 10 At. Wasser auf 1 At. der Strontianerde.

Wurden die Mutterlaugen immer mehr durch Abdampfen concentrirt, wobei Schwefelwasserstoffgas sich in um so reichlicherer Menge entwickelte, als das Volumen der Auflösung geringer wurde, so wurden sie durch Bildung einer höhern Schwefelungsstufe gelber, und endlich krystallisirte aus der sehr eingedampften Flüssigkeit Strontiumsulfhydrür.

Nach diesen Versuchen zerlegt sich also das Schwefelstrontium durch Behandlung mit Wasser vollständig in Strontiumsulfhydrür und in Strontianerdehydrat.

Schwefelcalcium.

Das Schwefelcalcium war durch Behandlung von schwefelsaurer Kalkerde mit einem Ueberschusse von Kohle in der Weissglühhitze erhalten worden.

Wurde die erhaltene Masse mit kaltem oder mit kochendem Wasser behandelt, so wurden Flüssigkeiten erhalten, die einen starken Geruch von Schwefelwasserstoff durch Zusatz einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul entwickelten. Wenn die Masse darauf so lange mit Wasser gekocht wurde,

als noch in den Auflösungen Sulfhydrür entdeckt werden konnte, wozu bedeutende Mengen davon erforderlich waren, so löste ferner Wasser aus denselben vorzüglich nur Kalkerde auf. Der Rückstand bestand meistentheils aus Kalkerdehydrat.

Aus keiner der erhaltenen Flüssigkeiten setzte sich durch's Erkalten ein krystallinischer Absatz ab, wohl schon aus dem Grunde, weil das Kalkerdehydrat in heissem Wasser schwerlöslicher als in kaltem ist.

Die grosse Schwerlöslichkeit des Kalkerdehydrats in Wasser bewirkt, dass das Schwefelcalcium durch dasselbe in Sulfhydrür, das sich auflöst, und in Kalkerdehydrat, das meistentheils unaufgelöst zurückbleibt, zerfällt. Diess enthält indessen immer noch Schwefelcalcium.

Werden die Auflösungen des Sulfhydrürs in einer Retorte durch Abdampfen concentrirt, so entweicht mit den Wasserdämpfen eine sehr grosse Menge von Schwefelwasserstoffgas, weit mehr, als diess unter ähnlichen Umständen bei den Auflösungen des Baryum- und des Strontiumsulfhydrürs der Fall ist. Diese Entwickelung ist um so reichhaltiger, je geringer das Volumen der Flüssigkeit wird.

Aus den erkalteten concentrirten Flüssigkeiten setzen sich kleine Krystalle von schwefelsaurer Kalkerde, die in dem angewandten Schwefelcalcium wohl schon enthalten und der Zersetzung durch Kohle entgangen waren, und von Kalkerdehydrat, das etwas Schwefelcalcium enthält, ab.

Werden die Flüssigkeiten noch mehr eingeengt, so wurden sie gelber, und es schlägt sich aus ihnen oft ein weisses Pulver nieder, das schwefligsaure Kalkerde ist und sich durch Kochen aus der in der Flüssigkeit sich gebildeten unterschwefligsauren Kalkerde erzeugt hat.

In den sehr concentrirten Flüssigkeiten bilden sich endlich durch's Erkalten lange spiessartige Krystalle von goldgelber Farbe, deren Menge indessen nur gering ist, obgleich das Volumen derselben bedeutend erscheint, so lange sie noch nicht von der Flüssigkeit getrennt sind, aus welcher sie sich abgeschieden haben.

Dieselben Krystalle erschienen auch beim fernern Abdampfen, wobei endlich die Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases so bedeutend wird, dass die Flüssigkeit beim Concentriren in der Retorte bedeutend schäumt. Wenn endlich das Ab-

dampfen so weit fortgesetzt wird, dass die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, so besteht diese wesentlich aus denselben goldgelben Krystallen, wie die, welche sich schon durch's Erkalten der sehr eingeengten Auflösungen abgesetzt haben. Sie enthalten nur etwas Mutterlauge eingeschlossen, in welcher Spuren von Sulfhydrür aufgelöst sind. — Dass das Calciumsulfhydrür in fester Form nicht existiren kann, hat schon Berzelius gezeigt.

Diese Krystalle entwickeln keinen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas, wenn sie mit neutraler Manganoxydulauflösung behandelt werden, wohl aber, wenn man sie mit einer Säure übergiesst. Werden sie in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so ist die Auflösung stark milchig von ausgeschiedenem Schwefel; in der filtrirten Auflösung bringt eine Auflösung von Chlorbaryum einen Niederschlag hervor. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, zeigen die Krystalle nur einen Geruch nach Schwefelwasserstoff, nicht nach schwefliger Säure. Mit sehr vielem Wasser nach und nach behandelt, werden sie weiss und hinterlassen einen weissen Rückstand, der Kalkerde ist. Erhitzt, geben sie Wasser und Schwefel; es bleibt ein weisser Rückstand, der, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, Schwefelwasserstoffgas entwickelt, während die Auflösung milchig durch ausgeschiedenen Schwefel wird; in der filtrirten Auflösung bringt Chlorbaryum einen Niederschlag hervor.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass diese Krystalle keine schwefelsaure, schwefligsaure und unterschwefligsaure Kalkerde, noch Calciumsulfhydrür enthalten, wohl aber ein höheres Schwefelcalcium, verbunden mit Kalkerdehydrat.

Ich habe mehrere Analysen dieses merkwürdigen Salzes angestellt, zu denen freilich nur sehr geringe Quantitäten verwandt werden konnten, die aber übereinstimmendere Resultate gaben, als man es erwarten konnte. Sie zeigten wenigstens, dass die Krystalle, die sich aus den sehr concentrirten Auflösungen durch Erkalten absetzten, wesentlich von derselben Zusammensetzung sind.

Die Krystalle wurden, nachdem sie aus der Flüssigkeit genommen worden waren, durch Pressen zwischen Löschpapier von der Mutterlauge gereinigt.

Die erhaltenen Resultate entsprechen einer Zusammenset-

sung, bestehend aus 1 At. Fünffach-Schwefelcalcium mit 5 At. Kalkerde und 20 At. Wasser, $CaS_5 + 5\dot{C}a + 20\dot{H}$. Sie haben sich erzeugt, indem durch's Kochen der Auflösungen Schwefelwasserstoff gasförmig entwichen ist und das Calciumsulfhydrür sich in Schwefelcalcium verwandelt hat. Durch Kochen ist ferner aus der unterschwefligsauren Kalkerde, die sich nach und nach in den vielen Auflösungen erzeugt hat, schwefligsaure Kalkerde gebildet worden, die sich vor Erzeugung des untersuchten Salzes abgesetzt hat, während der Schwefel sich mit dem Schwefelcalcium zu einem höhern Schwefelcalcium verband, das mit der aufgelösten Kalkerde die untersuchten Krystalle gebildet hat.

XV.

Bemerkungen über einige neue organische Phosphorverbindungen.

Vom

Prof. W. C. ZEISE.

Vor wenigen Decennien richtete man die Aufmerksamkeit nur auf Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff als wesentliche Bestandtheile organischer zusammengesetzter Substanzen. Später wurde man genöthigt, dem Chlor, Brom, Jod und endlich dem Schwefel, Platin und Arsenik in dieser Hinsicht eine Stelle einzuräumen. Ob der Phosphor, ausser in der Weinphosphorsäure, Theil nähme an einer organischen Verbindung, wusste man bisher eigentlich nicht, denn die von Kane mitgetheilte Verbindung der unterphosphorigen Säure und des Acetons ist nur oberflächlich beschrieben, und keinem andern Chemiker ist es gelungen, nach der von ihm angegebenen Methode dieselbe darzustellen.

Durch einige Versuche über die Einwirkung des Phosphors auf Acechlorplatin, Alcochlorplatin und Quecksilbermercaptid wurde ich zu einer Reihe von Untersuchungen veranlasst über das Verhalten des Phosphors zum Aceton, des Phosphors zum Aether, so wie zu einigen anderen Substanzen. — Zuerst beobachtete ich, dass eine Auflösung von Phosphor in Aceton durch längeres Stehen sehr stark sauer wurde und nach

Verdünnung mit Wasser und Neutralisirung mit Baryt theils ein sehr schwerlösliches, theils ein leichtlösliches Salz gab; und die in diesem letztern befindliche Säure fand ich zusammengesetzt aus Phosphor, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff, und in jeder Hinsicht zeigte sie das den organischen Verbindungen eigenthümliche Verhalten.

Ungeachtet jene Auflösung des Phosphors in Aceton in einer gut verschlossenen Flasche befindlich gewesen war, so hielt ich es doch für wahrscheinlich, dass die Bildung der Säure durch den Zutritt der Luft veranlasst worden sei. Ein in dieser Hinsicht angestellter Versuch mit einer neuen Auflösung von Phosphor in Aceton, welche unter eine mit Quecksilber gesperrte Glocke gestellt wurde, schien indessen diese Vermuthung nicht zu bestätigen, denn es zeigte sich fast gar keine Luftabsorption. Ebenfalls wurde diese nicht als bedeutend gefunden, als ich durch eine dritte Portion Sauerstoffgas strömen liess.

Ich untersuchte jetzt das Verhalten beim vollkommenen Ausschlusse der Luft, indem ich eine Portion der Auflösung in einem Strome von Kohlensäuregas eindestillirte und eine andere im Vacuum über Schwefelsäure eintrocknen liess. In beiden Fällen erhielt ich eine sirupartige, schwach gelb gefärbte Masse, welche sehr sauer war und bei Behandlung mit Baryt sich auf die oben angeführte Weise verhielt. Auch fand ich jetzt durch öfters wiederholte Versuche, dass eine Auflösung von Phosphor in Aceton beim blossen Hinstellen und bei sorgfältigem Ausschlusse der Luft nach einiger Zeit stark sauer wurde.

Es ist demnach ausgemacht, dass durch eine Wechselwirkung nur zwischen Phosphor und Aceton eine eigene phosphorhaltige organische Säure sich bildet. Aber auf welche Art mag dieses geschehen? — Ich stellte in dieser Hinsicht mit dem Destillate der im kohlensauren Gase eingedampften Auflösung einige Versuche an, ob vielleicht noch ein neues Zersetzungsproduct in demselben vorhanden wäre, aber bis jetzt wenigstens habe ich nur unverändertes Aceton und ein wenig mit überdestillirten Phosphor darin auffinden können. Das Destillat war vollkommen neutral.

Wie es scheint, besteht also die Einwirkung darin, dass der Phosphor sich oxydirt auf Kosten eines Theils des Acetons und sich dann mit dem Uebrigbleibenden des desoxydirten Theils

verbindet; es muss daher die neue Säure (— ich nenne sie *Phosphacetsäure* —) Phosphor enthalten in Verbindung mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar diese in demselben quantitativen Verhältnisse, worin sie das Aceton bilden.

Die vortheilhafteste Art, sich den phosphacetsauren Baryt zu bereiten, ist folgende. Man destillirt eine Auflösung von Phosphor in Aceton (wenn man will, mit Phosphor im Ueberschusse), bis der Rückstand ungefähr $\frac{1}{20}$ der angewandten Menge ausmacht und die Consistenz eines dünnen Sirups hat. Darauf mit Wasser verdünnt, wird die Flüssigkeit stark milchig durch einen hellgelblichen Körper, welcher am wenigsten phosphorhaltig ist und auf dem Filter gesammelt werden kann. Man neutralisirt jetzt die Flüssigkeit mit starkem Barytwasser; das schlammartige schwerlösliche Salz wird jetzt abfiltrirt. Um so viel wie möglich die Einmengung des schwerlöslichen in die Auflösung des leichtlöslichen Barytsalzes zu verhindern, sammle ich die zuerst durch's Filter gelaufene Flüssigkeit für sich als eine Auflösung des so gut wie reinen leichtlöslichen phosphacetsauren Baryts; darauf wasche ich den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, und das jetzt durch's Filter Gelaufene wird als eine gemischte Auflösung gesammelt; endlich, was nach Behandlung mit heissem Wasser hindurch läuft, kann als eine fast reine Auflösung des schwerlöslichen Barytsalzes angesehen werden und muss wieder besonders aufgefangen werden. Das Destillat kann natürlich wieder zu einer neuen Auflösung angewandt werden, so dass diese Versuche nur eine geringe Menge Aceton erfordern.

Da ich bemerkt zu haben glaubte, dass die Auflösung des leichtlöslichen Salzes bei dem durch die Wärme unterstützten Eindampfen an der Luft eine saure Reaction annahm, so liess ich dieselbe im Vacuum über Schwefelsäure verdampfen. Den phosphacetsauren Baryt (worunter, wenn nicht ausdrücklich das andere genannt wird, immer das leichtlösliche Salz verstanden wird) erhält man auf diese Art theils als eine firnissartige, stark an dem Gefässe haftende Masse, theils als einen undeutlich krystallisirten Körper. Gewöhnlich ist er ungefärbt, doch bisweilen auch schwach gelblich gefärbt. — Er ist nach dieser Behandlung fast vollständig und sehr leicht in Wasser löslich und die Flüssigkeit ist unverändert neutral. In Alkohol ist er

so gut wie unlöslich und wird aus der wässrigen Auflösung durch Alkohol ausgefällt. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt eine Auflösung von phosphacetsaurem Baryt bei gehöriger Verdünnung beider Auflösungen zuerst einen braungelben Niederschlag, aber nach wenigen Augenblicken wird die Flüssigkeit dunkelbraun und bald fast schwarz. Bei Anwendung starker Auflösungen erhält man sogleich einen dunkelbraunen Niederschlag. Durch Kupferchlorid scheidet sich eine grünlich-braune, schlamm- oder gallertartige Verbindung aus; mit Quecksilberchlorid erhält man einen weissen voluminösen Niederschlag; salpetersaures Quecksilberoxydul wird mit brauner Farbe gefällt; salpetersaures Bleioxyd bringt eine weisse pulverförmige Fällung hervor; durch Chlorcalcium zeigt sich keine Reaction. — Uebergiesst man das Barytsalz im festen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure, so wird die Masse sogleich braun, bei einiger Erwärmung schwarz. Bei Erhitzung im trocknen Zustande in einem Destillirapparate giebt es ziemlich bald eine ungefärbte Flüssigkeit, aber nur in geringer Menge, und ausserdem, wie es scheint, eine Gasart. Bei einer Temperatur, wo es dem Glühen nahe ist, wird es schwarz durch reichlich sich ausscheidende Kohle; geradezu brennbar zeigt es sich durchaus nicht, nicht einmal bei der Erhitzung in freier Luft, und giebt auch nicht leicht entzündliche Zersetzungsproducte.

Die Fällung mit salpetersaurem Bleioxyd ist so vollständig, dass die abgeschiedene Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd keine Spur von Reaction zeigte. Das phosphacetsaure Bleioxyd ist im getrockneten Zustande ein schneeweisses Pulver. Zum Theil, um dem langwierigen Eindampfen des Barytsalzes zu entgehen, habe ich mich besonders bemüht, dieses Phosphacetat in einer zu weiteren Untersuchungen hinreichenden Menge zu erhalten.

Beim Eindampfen der Wasser und Aceton enthaltenden Flüssigkeit, welche man erhält durch Verdünnung des Rückstandes von der Destillation der Auflösung des Phosphors in Aceton und darauf erfolgtes Filtriren, — erhält man, ob das Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure, oder in freier Luft durch die Wärme geschieht, eine schwach braungelbe firnissartige Masse, wiederum vollständig löslich in Wasser und durchaus mit unveränderten Eigenschaften. Auch diese freie Säure

giebt jenen in der Farbe sich verändernden Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd, aber in geringerer Menge als die an Basen gebundene; auf gleiche Art verhält dieselbe sich gegen das salpetersaure Bleioxyd. Unterwirft man die eingetrocknete Säure einer steigenden Wärme, so nimmt sie, aber erst bei ziemlich starker Hitze, eine dunkelbraune Farbe an und giebt zuletzt in reichlichem Maasse einen kohligen Rückstand. Bei der Destruction zeigt sich ein weisser Dampf. Diese geradezu eingetrocknete Säure kann natürlich nicht die reine Phosphacetsäure sein, da dieselbe bei der Neutralisirung mit Baryt 3 verschiedene Salze giebt.

Was die zwei dieser Salze betrifft, welche sich noch auf dem Filter befinden, nachdem man die auf demselben gesammelte schlamm- oder gallertartige Masse mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen hat, so ist über diese noch Folgendes zu erwähnen. Zum vollständigen Auswaschen, so dass die durchlaufende Flüssigkeit nicht mehr bedeutend durch Schwefelsäure getrübt wird, ist eine grosse Menge heissen Wassers erforderlich. Die hierdurch erhaltene Auflösung giebt beim Eindampfen eine weniger undeutlich krystallisirte Salzmasse als das leichtlösliche Barytsalz und nimmt nicht jenes firnissartige Ansehen an. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie gleichfalls einen braunen, aber weniger dunkel gefärbten Niederschlag. Durch salpetersaures Bleioxyd entsteht in der Auflösung ein weisser Niederschlag, aber dieser ist grossflockig, nicht pulverförmig, wie diess bei dem phosphacetsauren Bleioxyd der Fall war; Chlorcalcium bringt keine Fällung hervor. Bei der Verbrennung giebt es eben so wenig wie der phosphacetsaure Baryt leicht zu entzündende Producte; aber der Rückstand von dem stark geglühten schwerlöslichen Salze ist weniger reich an Kohle als der des leichtlöslichen. Durch concentrirte Schwefelsäure wurde es auch bei weitem weniger gefärbt.

Das übrig bleibende unlösliche Salz habe ich noch nicht näher untersucht.

Nach diesen Resultaten über die Producte der Wechselwirkung zwischen Phosphor und Aceton fand ich mich veranlasst, auch das Verhalten zwischen Aether und Phosphor zu untersuchen, obgleich der Umstand, dass eine ätherische Phosphorlösung schon seit langer Zeit bekannt war und so oft zum

medicinischen Gebrauche bereitet worden ist, beinahe zu der Vermuthung hätte führen können, es sei hierbei nichts Bemerkenswerthes zu finden.

Es hat indessen durch meine Versuche sich gezeigt, dass Phosphor eben so wenig unverändert sich auflöst in Aether wie in Aceton, selbst wenn der Zutritt der Luft auf das Sorgfältigste verhindert wird. Wenn man nämlich reinen säurefreien Aether in einem gut verschlossenen Gefässe einige Tage mit feinzertheiltem Phosphor im Ueberschusse stehen lässt, so erhält man eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, und destillirt man diese in einem Strome von Kohlensäure bis ungefähr zu $\frac{1}{20}$ der angewandten Menge, so erhält man einen Rückstand von der Consistenz eines dünnen Sirups, welcher im höchsten Grade sauer ist und welcher, mit Wasser vermischt und durch Baryt neutralisirt, gleich dem Rückstande von der Auflösung in Aceton, ein unlösliches, ein schwer- und ein sehr leichtlösliches Salz giebt, aber von denen wenigstens die zwei auflöslichen deutlich verschieden sind von denen, die man bei der Einwirkung des Phosphors auf Aceton erhält. — Ich nenne die neue, mit Aether gebildete organische phosphorhaltige Säure, welche das leichtlösliche Barytsalz giebt, *Phosphäthsäure*; die Menge des schwerlöslichen und unauflöslichen Salzes ist hier verhältnissmässig geringer als bei der Phosphacetsäure. Auch erhält man den phosphäthsauren Baryt gewöhnlich etwas schwach gelblich gefärbt. Der phosphäthsaure Baryt stellt, eingetrocknet, eine undeutlich krystallisirte, fest an dem Gefäss hängende Masse dar. Mit salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Bleioxyd, Quecksilberchlorid und Chlorcalcium verhält er sich sehr ähnlich dem phosphacetsauren Baryt. Aber das phosphäthsaure Bleioxyd stellt eine mehr zusammengeschrumpfte Masse dar als das phosphacetsaure Bleioxyd und ist stets etwas gelblich gefärbt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der feste phosphäthsaure Baryt weit weniger gefärbt als der phosphacetsaure Baryt, und beim Glühen giebt er eine weit weniger kohlereiche Masse als Rückstand, und es zeigt sich auch hier kein leicht entzündliches Zersetzungsproduct.

Bemerkenswerth ist noch, dass eine Auflösung von Phosphor in wasserfreiem Alkohol und ebenfalls eine in reinem Holzgeist, so wie auch eine Auflösung in Xylit, selbst nach meh-

reren Tagen in gut verschlossenen Flaschen keine Spur irgend einer Reaction zeigen; aber möglicher Weise würde bei der Destillation dieser Auflösungen eine Einwirkung sich zeigen.

Zusammengesetzte Aether, wie Essigäther u. s. w., habe ich noch nicht die Zeit gehabt, zu untersuchen.

Diese Erfahrungen über die Existenz verschiedener Phosphorverbindungen veranlassten mich, noch verschiedene andere Umstände zu untersuchen, welche für die Bildung solcher Körper günstig zu sein schienen. Uebereinstimmend mit den Resultaten, die ich rücksichtlich der Wechselwirkung zwischen Schwefelweinsäure und Sulfureten erhielt, waren auch die Versuche, welche ich mit dem schwefelweinsauren und unterphosphorigsauren Baryt anstellte. Wurde eine starke Auflösung dieses Salzes mit Zusatz von schwefelweinsaurem Baryt erhitzt, so erhielt man, indem sich schwefelsaurer Baryt ausschied, ein Destillat mit einem eigenthümlichen Geruche und sauer reagirend; aber ich habe bis jetzt noch nicht Gelegenheit gehabt, dieses näher zu untersuchen.

Ueber die Einwirkung des Phosphors auf eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol haben wir einige vor langer Zeit von Sementini angestellte Versuche (*Schweigger's Journ. XVII. 384*). Aber durch diese ist nur gezeigt, dass sich bei der gegenseitigen Einwirkung dieser Stoffe ein sich selbst entzündendes Phosphorwasserstoffgas bildet, unterphosphorigsaures Kali (welches von Sementini als Phosphorkali angesehen wurde) und mehrere nicht untersuchte Körper. Es ist indessen noch Mehreres hierbei zu bemerken.

Lässt man Phosphor, wo möglich in fein vertheiltem Zustande, in einer gut verschlossenen Flasche mit einer starken Auflösung von Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol stehen, so erhält man schon nach einigen Stunden eine chocoladenbraune trübe Flüssigkeit, welche, schnell filtrirt, eine braune schlammartige Masse in grosser Menge hinterlässt, während eine dunkelbraune Flüssigkeit klar durch's Filter läuft. Aber nach wenigen Minuten ist die Flüssigkeit schon wieder stark getrübt durch einen Körper von demselben Aussehen wie der schon gesammelte, und durch ein wiederholtes Filtriren erhält man eine neue Portion. Wieder läuft die Flüssigkeit braun gefärbt und klar hindurch, aber wird nach kurzer Zeit abermals un-

klar, und dieses wiederholt sich viele Male, bis die Flüssigkeit endlich ganz klar und ungefärbt bleibt und dann vielleicht nur eine Auflösung von unterphosphorigsaurem Kali enthält.

Uebergiesst man den braunen Körper auf dem Filter, gleich nachdem die braune alkoholische Flüssigkeit einigermaassen abgelaufen ist, mit Wasser, so erhält man eine dunkelbraun gefärbte Auflösung jenes Körpers, indem nur eine höchst unbedeutende Menge einer unlöslichen Substanz mit graulich-schwarzer Farbe zurückbleibt. Setzt man ferner zu der wässrigen braunen klaren Flüssigkeit Salzsäure hinzu, so scheidet sich ein gelber grossflockiger Körper in ziemlich grosser Menge aus.

Wartet man mit dem Aufgiessen des Wassers, nachdem die alkoholische Flüssigkeit abgelaufen ist, ungefähr eine Stunde, so wird wenig oder gar nichts von dem schlammartigen Pulver aufgelöst, welches jetzt eine graulich-braune Farbe angenommen hat; aber nach mehrere Male wiederholtem Begiessen mit Wasser wird dieses Pulver heller und endlich graulich-gelb. Giesst man jetzt etwas Salzsäure auf's Filter, so nimmt das Pulver bald eine rein gelbe Farbe an, gerade wie das aus der wässrigen Auflösung durch Salzsäure herausgefällte.

Dieser Körper nimmt beim Trocknen an der Luft eine röthlich-gelbe Farbe an; Einiges von dem Ausgefällten, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wurde dunkel braunroth; zuweilen bemerkte ich bei dem im Vacuum über Schwefelsäure auf einem zusammengelegten Filter Getrockneten, dass dasselbe an der Spitze des Filters schwarz und wie verkohlt war, während das Papier an derselben Stelle zerbröckelte (vielleicht nur eine Folge der dieser Stelle noch anhängenden Salzsäure). Es war unlöslich in Alkohol. Bei Erhitzung in einer Retorte zeigte sich ohne bemerkbare Zersetzung ein weisser Nebel, der sich nicht entzünden liess und sich zu einem fast pulverförmigen Körper verdichtete. Bei stärkerer Hitze kam etwas Phosphor zum Vorschein und endlich blieb eine kohlige Masse in bedeutender Menge zurück. Ich nenne diese organische Phosphorverbindung, welche wahrscheinlich Phosphor, Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, *Phosoxycarbyl*.

Leitet man in jene durch's Filtriren erhaltene braune klare Flüssigkeit sogleich kohlensaures Gas, so scheidet sich bald ein braungrauer, nur wenig schlammartiger Körper in sehr grosser

Menge aus. Nach dem Filtriren der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit erhält man ein ungefärbtes Liquidum. Dieses giebt beim Eindampfen eine Salzmasse, welche, stark erhitzt, sich von selbst entzündenden Phosphorwasserstoff giebt und nur eine Auflösung von unterphosphorigsaurem Kali zu sein scheint.

Der auf dem Filter zurückbleibende Körper nimmt beim Auswaschen mit Alkohol und später mit Wasser anfangs eine graugelbe und endlich eine rein gelbe Farbe an. Er hält sich unverändert gelb an der Luft, aber scheint sonst ganz dem auf die angeführte Art erhaltenen Phosoxycarbyl zu gleichen.

Setzt man ferner zu dem braunen klaren Filtrat schwefelsäurehaltiges Weinöl oder Oxaläther, so erhält man sogleich eine Mischung von einem salzartigen Körper, welcher wahrscheinlich schwefelsaures oder oxalsaures Kali ist, und einen graulich-gelben Niederschlag, dem bei der Behandlung mit Kohlensäure erhaltenen gleich, und endlich eine ungefärbte Flüssigkeit von einem eigenthümlichen Geruche.

Lässt man den mit der alkoholischen Kaliauflösung übergossenen Phosphor bedeutend längere Zeit in einer gut verschlossenen Flasche, z. B. 24 Stunden, stehen, so erhält man auf dem Filter eine weit geringere Menge, und diese hat dann eine graulich-schwarze Farbe. Von diesem Körper löst Wasser nur wenig auf und er nimmt bei der oben angeführten Behandlung eine mehr unrein gelbe Farbe an als die braune, oben erhaltene Masse.

Digerirt man die alkoholische Kalilösung kochend mit Phosphor im Ueberschusse, anstatt dass man die Einwirkung nur bei der gewöhnlichen Temperatur vor sich gehen lässt, so erhält man fast nichts von dem auflöslichen braunen Körper, sondern sogleich eine farblose Auflösung, welche, wie es scheint, nur unterphosphorigsaures Kali enthält.

Wie bekannt, erhält man merkwürdige organische Arsenikverbindungen durch Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure. Dass auch Phosphor unter ähnlichen Umständen analoge Verbindungen eingehen kann, ist wahrscheinlich, aber wohl kaum bei der Anwendung von Phosphor oder phosphoriger Säure, weil diese wahrscheinlich zu leicht verdampfen würden. Dagegen scheint es glaublich, dass das rothe Phosphoroxyd, welches bekanntlich erst bei sehr starker Hitze in Phos-

phor und Phosphorsäure zerfällt, in dieser Hinsicht gute Dienste thun könne; ich habe die Absicht, mir für diesen Gebrauch eine passende Menge Oxyd zu bereiten.

Auch über die Einwirkung bei Verbrennung des Phosphors durch Sauerstoffgas in Alkohol, Aceton, Essigsäure und mehreren anderen organischen Stoffen beabsichtige ich, einige Versuche anzustellen. Bei der Verbrennung unter Wasser erhält man, wie bekannt, ausser dem rothen Oxyd Phosphorsäure; ist diess, wie wahrscheinlich, auch der Fall bei dem Verbrennen in anderen Flüssigkeiten, so wird man auf diese Art bequemer als auf irgend eine andere die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf verschiedene Stoffe studiren können.

Bei der Berührung von Phosphor mit Acechlorplatin, Alcochlorplatin, das erste in Aceton, das letztere in Aether gelöst, so wie mit Quecksilbermercaptid, bringt der Phosphor merkwürdige Veränderungen hervor, und es entstehen verschiedene, sowohl Phosphor als Baryt enthaltende organische Verbindungen. Ich bedaure, dass ich bis jetzt noch nicht Gelegenheit gehabt habe, alle die sich hierbei darbietenden interessanten Erscheinungen zu studiren.

In Folge dessen, was hier gesagt ist, haben wir Grund, Kunde von einer zahlreichen Menge organischer Phosphorverbindungen zu erwarten, welche wahrscheinlich interessante Resultate geben werden. Unter mehreren Dingen möchte bei diesen Untersuchungen besondere Aufmerksamkeit darauf zu richten sein, ob der Phosphor in solchen Verbindungen seinen eigenen Vereinigungsgesetzen folgt, ob er vielleicht zu einem zusammengesetzten Radical gehört, oder vielleicht ein negatives Glied desselben bildet, wie der Schwefel in mehreren Fällen.

Theils mit Rücksicht darauf, dass der Schwefel mit Acechlorplatin und mit Alcochlorplatin auf nassem Wege organische Verbindungen giebt, analog denen des Phosphors, vermuthe ich auch, dass Versuche mit Schwefel und Aceton ebenfalls neue organische Schwefelverbindungen zu unserer Kenntniss bringen werden.

XVI.

Das Regen- und Schneewasser in Hinterpommern, chemisch untersucht

von

C. BERTELS in Regenwalde.

Zu den interessantesten und noch immer nicht vollständig erklärten Naturerscheinungen gehört unstreitig auch die Ernährung und das Wachsthum der Pflanzen. Wenn gleich es mir nicht möglich ist, diesen Gegenstand betreffende neue Entdekkungen hier mitzutheilen, so werde ich doch versuchen, zu beweisen, dass selbst die wenigen mineralischen Körper, welche durch das Regen- und Schneewasser sowohl auf Wiesen, als auf Felder gelangen, hinreichend sind, um die Pflanzen nicht allein hervorzubringen, sondern auch im Wachsthume zu erhalten.

Da man auf Wiesen und Feldern, die noch nie gedüngt wurden, Pflanzen antrifft, welche Körper enthalten, von denen das Erdreich oft kaum Spuren zeigt, so war es sehr natürlich, dass man glaubte, die Pflanzen besitzen das Vermögen, die in ihnen aufgefundenen mineralischen Körper in sich zu erzeugen.

Eine andere, noch nicht entschiedene Frage ist: Gehören die in den Pflanzen aufgefundenen Mineralkörper auch zu den unumgänglich nothwendigen Nahrungsmitteln?

Die Zeit, in welcher die Göttinger Academie der Wissenschaften diese Frage erledigt zu sehen wünschte, ist zwar schon längst abgelaufen, jedoch kann ich nicht sagen, ob die eingelieferten Arbeiten befriedigend ausgefallen sind oder nicht. Es ist mir indessen doch schon sehr interessant gewesen, durch eine Privatnachricht erfahren zu haben, dass zwei gemeinschaftlich arbeitende Bewerber gefunden haben wollen, dass die zu diesem Versuche angewandten Samenkörner, die sie in einem feinen Platingewebe unter einer Glasglocke mit sehr vorsichtig destillirtem Wasser begossen und mit künstlich zusammengesetzter atmosphärischer Luft umgeben hatten, Pflanzen hervorbrachten, die wohl bis zu einer gewissen, aber nicht völligen Ausbildung gebracht werden konnten. Als nun diese erreicht war, wurden die Pflanzen sehr sorgfältig getrocknet und dann in Platingefässen völlig zu Asche verbrannt; dabei ergab sich, dass diese zu Asche verbrannten Pflanzen fast genau eben

so viel mineralische Körper enthielten, als diese Herren in ebenfalls mit aller Vorsicht und Genauigkeit untersuchten men vor dem Entwickelungsprocesse gefunden hatten. D Notiz ist, wenn sie sich bestätigt, allein schon hinreich nicht mehr daran zu zweifeln, dass die Pflanzen zu ihrer ligen Ausbildung wirklich eine gewisse Menge mineralischer I per bedürfen, so wie auch dieser Versuch zu beweisen sch dass die Pflanzen ferner nicht das Vermögen besitzen, mi lische Körper in sich zu erzeugen, und dass sie solche weder aus dem Boden, oder durch den atmosphärischen S meistens mit dem Regen, Schnee oder Thau erhalten, d den Pflanzen gelangt.

Die völlige Entwickelung der Pflanzen auf sehr a nicht gedüngten Bodenarten wird deshalb erst dann erfo wenn derselbe so viele mineralische Pflanzen-Nahrungsthe sich angesammelt hat, als diese oder jene Pflanze dazu be reichen dagegen diese nicht völlig aus, so hört, wie der geführte Versuch gezeigt hat, ihre Entwickelung auf, u kein Stillstand in dem Lebensprocesse möglich ist, so sch sie rückwärts und die Pflanzen fallen dann den unorgani Körpern wieder anheim; diese geben nun aber vielleicht hinreichende Material für neue Pflanzen, indem sie die nun noch fehlenden Körper durch die atmosphärischen Ni schläge während des Wachsthums aufnehmen könnten. D Vorsicht in freier Luft aufgefangene Regen- und Schnee ser enthält allerdings in Vergleich zu dem Quell- und I wasser eine sehr geringe Menge mineralischer Körper, se man bei den meisten nur qualitativen Untersuchungen durc empfindlichsten Reagentien nur Spuren der einzelnen K darin gefunden hat, weshalb man denn auch diesem W keine besondere Wirkung auf das Wachsthum der Pflanze zuschreiben können. — Ich werde mich nun aber bem durch eine Menge sehr genau damit angestellter Versuc zeigen, dass das Regen- und Schneewasser hinsichtlich mineralischen und anderen Bestandtheile dennoch eine bei tem grössere Beachtung verdient, als ihm bisher geword

Um nun aber diese in mehrerer Beziehung gewiss uninteressante Arbeit auszuführen, habe ich die atmosphäri Niederschläge Hinterpommerns ein ganzes Jahr hindurch,

ar in jedem Monate zweimal, einer chemischen Untersuchung erworfen und werde mir erlauben, die dabei erhaltenen Re-ate hier mitzutheilen. Damit ich nun aber nicht nöthig habe, jeder Untersuchung den Weg anzugeben, den ich einschlug, zu den hier aufgeführten Resultaten zu gelangen, werde ein für allemal die chemische Untersuchung des im Monat ril 1841 aufgefangenen Schnees wählen. Meine Untersu-ungen beginnen zwar mit März 1840; da wir aber im April 40 fast gar keinen Schnee oder Regen hatten, so habe ich t dieses Monats den April 1841 eingeschaltet, was ich hier bemerken für nöthig halte.

Nach 14 Tagen anhaltend schönem, warmem und trock-n Wetter fiel in der Nacht vom 6. zum 7. April eine be-chtliche Menge Schnee. Ich liess sogleich mehrere Porcel-nschalen nach einer Wiese tragen, die weit genug von der dt entfernt lag, so dass man nicht befürchten durfte, die im hneewasser gefundenen festen Körper könnten durch die mpfe aus den Schornsteinen der Stadt hineingekommen sein; es war denn auch um so weniger zu besorgen, als ich je-s Mal eine Wiese wählte, die zugleich hinter dem Winde . Der Wind kam am 7. April aus Nordost und die Tem-atur war am Morgen + 1°R.

3 Pfd. von dem an diesem Tage aufgefangenen Schnee-sser (1 Pfd. = 520,000 Mgr.) wurden in einer Porcellan-ale, sehr sorgfältig vor allem Staub und Asche geschützt, auf ein kleines Volumen verdampft. Diess brachte ich auf in einem vorher tarirten Uhrschälchen zur völligen Trockne, g es mit seinem Inhalte, zog das Gewicht des Uhrschälchens und erhielt einen Rückstand von 86 Mgr. Diesen übergoss mit wenigen Tropfen destillirten Wassers, hielt ein schwach Salpetersäure geröthetes Stückchen Lakmuspapier hinein, ches darin seine blaue Farbe wieder annahm. Diese Reac-i zeigte, dass ein freies Alkali, aber nicht Ammoniak, vor-den war, indem das Papier nach einigem Liegen an der t keine wesentliche Veränderung erlitten hatte. Die wässrige lösung hatte eine braungelbe Farbe. Als ich einige Tropfen e Salpetersäure zusetzte, entstand ein lebhaftes Aufbrausen, ches von Kohlensäureentwickelung herrührte. Nachdem die lösung mit einem kleinen Ueberschusse von Salpetersäure

erwärmt und vom Ungelösten durch Decantiren getrennt war, wurde der Rückstand so lange mit destillirtem Wasser abgewaschen, bis er nicht mehr sauer reagirte, darauf getrocknet und gewogen. Sein Gewicht betrug 29 Mgr., mithin waren 57 Mgr. feste Körper durch Wasser und Salpetersäure aufgelöst.

Diese Auflösung theilte ich nun in drei ganz gleiche Theile ein und bestimmte aus jedem die folgenden Körper.

Ein Drittel der Auflösung diente zur Untersuchung auf Kalk- und Talkerde; sie wurde mit wenigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit neutralisirt und dann mit so viel in Wasser gelöstem kleesaurem Ammoniak versetzt, bis aller Kalk ausgefällt war. Nachdem das Erhaltene durch ein gewogenes Filter filtrirt, das Filter mit warmem Wasser gut ausgewaschen, scharf getrocknet und dann gewogen, wurde nach Abzug der Kalkerde, die mit Schwefelsäure zu Gips verbunden darin enthalten war, in den 3 Pfd. verdampften Schneewassers 10 Mgr. kohlensaure Kalkerde gefunden. In 100 Gewichtstheilen von dieser kleinen Menge des scharf getrockneten kleesauren Kalksalzes wurden 38 p. C. reine Kalkerde angenommen. Die von der kleesauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit versetzte ich nun mit einer hinreichenden Menge von basisch-phosphorsaurem Ammoniak, rührte damit gut durch und liess sie 12 Stunden zum Auskrystallisiren des Salzes stehen, filtrirte dann durch ein gewogenes Filter, trocknete und glühte den Niederschlag und berechnete daraus die in der Rechnung aufgeführten 10 Mgr. kohlensaure Talkerde.

Ein zweites Drittel wurde zur Bestimmung des Kochsalzes benutzt, zu dem Ende mit einer hinreichenden Menge salpetersaurer Silberauflösung versetzt, der erhaltene Niederschlag von Chlorsilber durch ein gewogenes Filter filtrirt, scharf getrocknet und gewogen und aus der Menge gefundenen Chlors die ihm proportionale Menge Natrium zu Kochsalz berechnet; es wurden auf diese Weise 16 Mgr. davon gefunden.

Das letzte Drittel diente nun noch zur Untersuchung auf Schwefelsäure, um aus ihrer Quantität auch die in der Auflösung enthaltene Menge Gips zu berechnen; sie wurde durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt, der erhaltene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt durch ein gewogenes Filter filtrirt, scharf getrocknet und aus 100 Gewichtsth. von dieser

Verbindung 34,4 p. C. reine Schwefelsäure berechnet. Aus einer andern Untersuchung, deren Detail später erwähnt wird, ergiebt sich der Kaligehalt der Auflösung; wird die mit dem Kali verbundene Schwefelsäure von der ganzen Menge subtrahirt, so ergiebt sich, dass der Rest, mit der Kalkerde verbunden, 10 Mgr. Gips bildet.

Nach Bestimmung dieser Körper fehlten am Gewicht der Auflösung gekommenen festen Bestandtheile noch 8 Mgr.; diese bestehen aus Kali und humussaurem Ammoniak.

Die in Salpetersäure unlöslich gebliebenen 29 Mgr. wurden in einen kleinen Platintiegel gebracht und darin anfänglich einer schwachen Hitze ausgesetzt; die dabei entweichenden Dämpfe besassen einen eigenthümlichen Geruch und röthten darüber gehaltenes, mit Wasser angefeuchtetes rothes Lackmuspapier wieder blau. Diese Reaction verschwand jedoch allmälig, nachdem das Papier einige Zeit an der Luft gelegen hatte. Stärker erhitzt und den Rückstand gleichsam zu Asche verbrannt, besass diese eine gelblich-weisse Farbe, sie wog 12 Mgr.; es waren demnach 17 Mgr. an organischen und Stickstoff enthaltenden Körpern durch Feuer zerstört worden. Diese 12 Mgr. unorganische Körper wurden in demselben kleinen Platintiegel in der Wärme mit ziemlich concentrirter Salzsäure behandelt, um die darin befindliche Alaunerde und das etwa vorhandene Eisenoxyd aufzulösen; die Auflösung war ein wenig gelb; sie wurde durch ein gewogenes Filter filtrirt, damit dieses die ungelöst gebliebene Kieselerde aufnehme; mit destillirtem Wasser gehörig ausgesüsst, scharf getrocknet und gewogen, fanden sich nach Abzug des Filters 6 Mgr. Ueberschuss, die als Kieselerde zu berechnen sind. Dagegen befanden sich in der sauren Auflösung 2 Mgr. Eisenoxyd und 4 Mgr. Alaunerde.

Da ich mir nun an diesem Tage mehr Schneewasser verschafft hatte, als ich zu eben beschriebener Untersuchung verbrauchte, so versäumte ich nicht, dieses zu einer Untersuchung auf ein etwa vorhandenes Kalisalz zu verwenden. 2 Pfd. des Schneewassers wurden zu diesem Behufe vorher filtrirt, dann in einer Porcellanschale bis auf ein wenig Flüssigkeit eingedampft, der Rest aber in einem kleinen Platintiegel zur völligen Trockne gebracht und dann darin geglüht; den hiernach gebliebenen Rückstand zog ich mit destillirtem Wasser aus,

concentrirte die Auflösung etwas durch Eindampfen, goss sie in ein Uhrschälchen und setzte nun eine hinreichende Menge einer Chlorplatin-Auflösung hinzu. Nach einiger Ruhe hatten sich gelbe feinkörnige Krystalle von Chlorplatinkali am Boden des Uhrschälchens abgesetzt; sie wurden einige Male mit weingeisthaltigem Wasser abgewaschen und dieses durch Decantiren getrennt. Getrocknet und gewogen, betrug das Gewicht des erhaltenen Niederschlages 14 Mgr. Da nun 100 Gewichtstheile dieses getrockneten Doppelsalzes 19 p. C. reines Kali enthalten, so sind in 2 Pfd. dieses Schneewassers, oder den 14 Mgr. Chlorplatinkalium etwas über $2\frac{1}{2}$ Mgr. und in 3 Pfd. 4 Mgr. Kali enthalten *).

Es werden demnach die 86 Mgr. feste Körper, die in den 3 Pfd. untersuchten Aprilschneewassers enthalten waren, bestehen aus:

Kohlensaurer Kalkerde	10 Mgr.
kohlensaurer Talkerde	10 —
Kochsalz	16 —
Gips	10 —
schwefelsaurem Kali	7 —
organischen, Stickstoff enthaltenden Körpern	17 —
Eisenoxyd	2 —
Alaunerde	4 —
Kieselerde	6 —
Verlust (als Humussäure und humussaurem Ammoniak?)	4 —
	86 Mgr.

Nehmen wir nun an, das in einem Jahre in Hinterpommern als Schnee, Regen und Thau niederfallende Wasser erreiche durchschnittlich die Höhe von 3 Fuss, so fallen auf 1 Magd. Morgen jährlich 5,132,160 Pfd. (denn 1 Cb. Zoll destillirten Wassers wiegt nach dem preuss. Normalgewichte $1\frac{7}{9}$ Loth, der Cb. Fuss 66 Pfd.; die Quadratruthe hat 144 Quadratfuss $\times$ 3 = 432 Cb. Fuss $\times$ 66 = 28,512 Pfd. $\times$ 180 Quadratruthen (pro Magd. Morgen) = 5,132,160 Pfd.

Da nun in 3 Pfd. in Untersuchung genommenen Schneewassers 86 Mgr. feste Körper gefunden sind, so würde hiernach der Magd. Morgen 282 Pfd. erhalten, bei welcher Rech-

*) Es ist zu bedauern, dass der Verfasser nicht auch auf das Vorkommen von kohlensaurem Ammoniak im Schneewasser Rücksicht genommen hat. D. R.

sung wir freilich voraussetzen, dass auch alles Schnee- oder Regenwasser in den Boden zieht, und zugleich annehmen, das Regen- oder Schneewasser enthalte das ganze Jahr hindurch dieselbe Menge fester Körper, als diese Untersuchung ergeben hat (denn 5,132,160:3=1,710,720; diess, mit 86 Mgr. multiplicirt, giebt 282 Pfd.).

Die einzelnen festen Körper, die dann jeder Magd. Morgen jährlich durch das Regen- und Schneewasser erhielte, würden sein:

Kohlensaure Kalkerde	33	Pfd.
kohlensaure Talkerde	33	—
Kochsalz	52½	—
Gips	33	—
schwefelsaures Kali	23	—
organische, Stickstoff enthaltende Körper	55½	—
Eisenoxyd	6½	—
Alaunerde	13	—
Kieselerde	19½	—
Verlust (für Humussäure und humussaures Ammoniak)	13	—
	282	Pfd.

Aus diesem Versuche geht hervor:

1) dass der Boden durch Ruhe verbessert werden muss, indem er jährlich, wie wir weiter unten sehen werden, sowohl durch das Schnee- als Regenwasser mit Körpern versehen wird, die den Pflanzen zur Nahrung gereichen;

2) dass Pflanzen auf Bodenarten, in denen die genaueste chemische Untersuchung weder Kalk, noch Talk, Kochsalz oder Gips etc. gefunden, diese Mineralien dennoch durch das niederfallende Wasser erhalten können. Wir finden diese Körper aber wohl deshalb nicht in dem Boden, weil sie grösstentheils sogleich von den auf demselben wachsenden Pflanzen verzehrt werden;

3) dass es nicht gleichgültig sein kann, ob der Boden bis zu der Tiefe von 3—4 Fuss einen durchlassenden oder undurchlassenden Untergrund besitzt; im ersten Falle könnte dann das im Regen- und Schneewasser befindliche Kochsalz und der Gips von dem Untergrunde eingesogen, später, bei lange anhaltender trockner Witterung durch die Haarröhrchenkraft in

die Oberfläche gelangen *), während auf undurchlassendem Untergrunde diese Körper bei anhaltendem Regen oder nach dem Schmelzen von hochliegendem Schnee fortgeführt und demnach der Boden von diesen Körpern nicht den ganzen Nutzen haben würde.

Ich werde nun die Resultate der einzelnen Monate folgen lassen.

Jahr.	Monat.	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Kochsalz.	Gips.	Eisenoxyd.	Alaunerde.	Kieselerde.	Organische, Stickstoff enthaltende Körper.	Kali (als kohlensaures berechnet)	Verlust (Kohlens. Kali, Ammon. und Humussaure).	[illegible]
—		Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pf
1840	März	113	95½	125½	60	9	9	12	72	78	51	6
—	—	44½	36	18	44½	6	8	48	24	—	4	2
1841	April	30	30	47	30	6	12	18	51	27	6	2
—	—	27	18	71½	36	18	18	27	44½	—	9	2
1840	Mai	30½	14½	26½	23½	8½	14½	23½	14½	—	5	1
—	—	26½	22½	18	22½	9	13	27	27	—	4½	1
—	Juni	31½	18	22½	18	9	9	13	22½	—	9	1
—	—	49	36½	18	22½	13½	13½	31½	27	—	4½	2
—	Juli	29½	21	12	18	29½	15	51	21	6	—	2
—	—	36	26½	18	18	26½	36	63	90	—	9	3
—	Aug.	13½	9	4½	9	4½	9	13½	22½	—	4	
—	Sept.	17¾	24	12	22	9	15½	35¾	26½	—	9	1
—	—	12	9	10½	12	4	3	12	6	4½	—	
—	Octbr.	13½	13½	22½	22½	4½	9	13½	18	—	4	1
—	—	8¾	5¾	5¾	8¾	5¾	6	6	17½	1½	—	
—	Novbr.	15	9	18	15	6	9	21	36	6½	2	1
—	Decbr.	11¾	14¾	23¾	20¾	5¾	2¾	9	41¾	4½	5¾	1
1841	Januar	27	18	22½	18	13½	18	22½	27	2	2	1
—	Febr.	31½	18	22½	22½	22½	27	76	13	½	8½	2
—	—	66		128½	48	6	12	18	116½	51	—	4
	Summa	634¼	490½	647½	493½	216½	259¼	541¼	718¼			43
	Dividirt durch die Anzahl der Untersuchungen = 20, folglich durchschnittlich	31 7/10	24½	32 7/20	24 13/20	10⅘	13	27	35 9/10			21

*) Dass dieses wirklich geschieht, davon überzeugte ich mich vor 4 Jahren durch die chemische Untersuchung einer Ackerkrume, in der ich, als es einige Zeit vorher geregnet hatte, keinen Gips fand, während ich ein anderes Mal in derselben Ackerkrume (von einem [illegible]te aus dem Versuchsgarten zu Braunschweig), nachdem etwa

XVII.

Chemische Untersuchung des Moschus artificialis und eines neuen, im rectificirten Bernsteinöl aufgefundenen Oeles (Succin-Eupion).

Von

Dr. L. ELSNER.

Marggraf war es bekanntlich, der die Entdeckung machte, dass beim Vermischen von etwa 8 Th. rauchender Salpetersäure und 1 Th. rectificirtem Bernsteinöl sich ein eigenthümliches, nach *Moschus* riechendes *Harz* bilde, welches so lange mit frischem Wasser ausgewaschen wurde, bis letzteres nicht mehr sauer reagirte *).

Heyer läugnete später den bisamähnlichen Geruch dieses künstlichen Harzes **); — es war aber mittelst einer aus gleichen Theilen Wasser gemischten Salpetersäure dargestellt worden. Wiegleb in seiner *Geschichte des Wachsthums und der Erfindungen in der Chemie etc. 1792. B. II. S. 335* meint, dass, wenn das so erhaltene Harz nicht den bisamähnlichen Geruch gezeigt habe, es darin vielleicht möge gelegen haben, dass man *verdünnte* Salpetersäure zu dessen Darstellung anwandte und nicht rauchende, wie Marggraf vorgeschrieben. Ich werde aber im Verlaufe dieser Abhandlung zeigen, dass der Grund mit weit grösserer Wahrscheinlichkeit ein ganz anderer ist, wenn der Geruch nach Moschus ein Mal mehr als ein anderes Mal an diesem Harze bemerkbar ist.

Die chemische Untersuchung dieses künstlichen Moschus schien mir interessant genug, um ihr meine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, da, wie aus der Bereitung dieses Harzes hervorgeht, dasselbe sich an diejenige grosse Anzahl von organischen Substanzen anreihen muss, welche in neuerer Zeit

14 Tage lang warmes und trockenes Wetter gewesen war, bei einer Tiefe von 6—8 Zoll (wie früher) eine nicht unbedeutende Menge Gips fand, ohne dass dieses Beet zur Zeit im geringsten gedüngt worden war.

*) Marggraf, chem. Schriften. I. 260—262.

**) Chem. Ann. II. 29. 36. 107—119.

durch ähnliche Behandlung organischer Stoffe mit Salpeters… erhalten worden sind, und welche eine reichhaltige Q… theoretischer Speculationen geworden sind. — Noch erst… mir die Untersuchung des künstlichen Moschus auch in Be… hung auf die Zusammensetzung des *Ol. succini rectificati* wi… tig genug, da ebenfalls über letztere so gut wie nichts bek… ist. Von diesen beiden Gesichtspuncten ausgehend, habe ich … oben angedeutete Untersuchung unternommen und ich werde … Resultate derselben in folgenden Mittheilungen veröffentlich…

Der künstliche Moschus wurde auf die Weise bereitet … in 3 Th. rauchende Salpetersäure, welche in einer Porcell… schale sich befanden, nach und nach in kleinen Portionen 1 … *Ol. succini rectificatum* eingetragen wurde, wobei jedoch … Erwärmung der Salpetersäure sorgfältig zu vermeiden ist, … sonst sehr leicht der Fall eintritt, dass die Reaction zu … gisch wird, wobei das Oel sich entzündet und zugleich … schon gebildete Harz bis zur porösen lockern glänzenden K… verbrennt. — Das erhaltene Harz wurde mit Wasser so l… ausgewaschen, bis es keine Spur Säure mehr enthielt; … wurde jetzt im Wasserbade bis zur steifen Extractconsist… eingedampft. — Schon bei der Oxydation des Oeles durch … rauchende Salpetersäure war der Geruch nach *Moschus* … *verkennbar*, welchen auch das mit Wasser völlig ausgewasch… Harz besass. — Das im Wasserbade eingedampfte Harz … folgende Eigenschaften. Consistenz: die eines steifen Extract… Farbe: dunkelrothbraun, in dünnen Fäden klar, durchsich… hyacinthroth; leicht löslich in Alkohol, Aether, ätherischen … len; die alkoholigen Lösungen reagiren röthend auf … Lakmuspapier. Dieselben werden durch Zusatz von Was… milchig trübe; Geruch: in grösseren Mengen bernsteinoelöh… ähnlich, im verdünnten, besonders im aufgelösten Zustande de… lich moschusartig. Geschmack: brennend, bitter, aromati… Mit Aetzkali angerieben, entwickelt es Ammoniak, welches … deutliche Nebel sich zu erkennen giebt, an einem mit Salzs… benetzten Glasstäbchen. Auf Platinblech erhitzt, mit … russender Flamme verbrennend und eine poröse glänzende K… zurücklassend. Die braune alkoholige Lösung des Harzes wi… durch einen Strom Chlorgas und ebenfalls durch schwef… Säure entfärbt (strohgelb), bei der Verdünnung mit Wa…

lichig werdend und ein Harz ausscheidend von unverändertem Moschusgeruch; alkoholige Lösungen von *Moschus artificialis* wurden mit den alkoholigen Lösungen folgender Metallsalze vermischt: mit *Chlorkupfer* (Kupferchlorid) ohne alle wahrnehmbare Veränderung; die zusammengegossenen Lösungen blieben klar; — mit *Chlorquecksilber*, mit *salpetersaurem Silber*, welche dieselbe Erscheinung zeigten. Eine alkoholige Lösung von essigsaurem Bleioxyd gab, mit der alkoholigen Lösung des Harzes vermischt, einen pulverigen gelbbräunlichen Niederschlag, welcher in einem Ueberschusse von essigsaurer Bleiauflösung völlig auflöslich war, unlöslich jedoch in einem Ueberschusse der Harzlösung. Um diese Verbindung in grösserer Menge darzustellen, wurde eine concentrirte Lösung des Harzes in Alkohol in eine alkoholige Lösung von essigsaurem Bleioxyd so lange eingegossen, bis der anfangs sich wieder auflösende Niederschlag bleibend erschien; derselbe wurde nun mit Alkohol zuerst im Becherglase und dann auf dem Filter völlig ausgesüsst. Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag hatte eine hellbraune Farbe; auf Platinblech erhitzt, fing er an, bei einigen Graden über 100° C. sich zu zersetzen, und unter starker Entwicklung rother Dämpfe stieg das Thermometer bei einem zu diesem Zwecke besonders unternommenen Versuche sehr rasch über 300°C. — In Wasser suspendirt, wurde diese Bleiverbindung durch einen Strom hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zersetzt, das Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen und dieser verdampft, wobei das braune Harz ohne Spur krystallinischer Structur zurückblieb. — Auch bei freiwilliger Verdampfung der alkoholigen Lösung des Harzes schied es sich zwar in braunen ungeligen Gruppirungen aus, aber krystallinisch fand ich diese nie. Die Analyse der Bleiverbindung ergab folgende Resultate. 0,990 Gr. bei 110°C. getrocknete Bleiverbindung wurden durch Kochen in einer Platinschale mit alkoholigem Ammoniak-Liquor und reiner Schwefelsäure zerlegt, sie gaben:

0,5335 Gr. völlig ausgesüsstes schwefelsaures Bleioxyd = 0,3924 Bleioxyd.

Auf 100 Th. berechnet, besteht demnach die Verbindung aus:

39,640 Bleioxyd,
60,360 Harz
100,000.

Das nach dieser Analyse berechnete Atomgewicht wäre demnach für das Harz = 2123.

Die Verbrennung der Bleiverbindung wurde mittelst des Hess'schen Apparates mit Kupferoxyd in einem Strome Sauerstoffgas ausgeführt, wobei ich bemerke, dass diese Analyse sowohl wie die noch weiter unten folgenden von dem Hrn. Dr. Marchand ausgeführt wurden, welcher mit der grössten Zuvorkommenheit und Freundlichkeit bei diesen Untersuchungen mich unterstützte, wofür ich ihm hiermit meinen aufrichtigen Dank öffentlich zu sagen mich verpflichtet fühle.

0,8175 Gr. in einem warmen Luftstrome von 110° C. getrocknete Bleiverbindung gaben:

0,972 Gr. Kohlensäure = 32,41 Kohlenstoff, und
0,214 — Wasser = 2,90 Wasserstoff
in 60,36 Th. des Harzes.

Ferner 0,892 Gr. gaben bei 15° C. und 756 Mm. Barometerstand 34 Cb.C. Stickstoffgas (im Zustande der grössten Feuchtigkeit gemessen) = 31,57 Cb.C. bei 0°C. und 760 Mm. B. = 4,43 Stickstoff in 60,36 Th. des Harzes.

Nach diesen erhaltenen Resultaten besteht daher die Bleiverbindung des Harzes aus:

Kohlenstoff	32,41
Wasserstoff	2,90
Stickstoff	4,43
Sauerstoff	20,62
Bleioxyd	39,64
	100,00.

In 39,64 Bleioxyd finden sich 2,91 Sauerstoff, daher ist das Verhältniss des letztern zwischen Basis und Harz 1:7, $\left(\frac{20,62}{2,91} = 7,\right)$ es sind daher 7 At. Sauerstoff in dem untersuchten Harze anzunehmen, und von dieser Voraussetzung ausgehend, besteht die Bleiverbindung, nach Atomen berechnet, aus:

15 At. C	=	1125,00	= 32,34
16 — H	=	99,68	= 2,81
2 — N	=	177,01	= 5,09
7 — O	=	700,00	= 20,13
1 — PbO	=	1394,50	= 39,63
Atgw. der Verbindung	=	3496...	100,00;
hiervon das At. PbO abgez.	=	1394	
bleibt d. Atgw. d. Harzes	=	2102.	

100 Th. Harz aus der Bleiverbindung berechnet, bestehen oder aus:

C = 53,67
H = 4,79
N = 7,33
O = 34,21
100,00.

Um eine Einsicht in den Vorgang zu erhalten, welcher bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das *Ol. succini rectif.* stattfindet, wurde auch dieses in die Untersuchung hinzugezogen.

Das zu den Versuchen angewandte Oel war sorgfältig rectificirt worden, hatte eine blassgelbe Farbe, den eigenthümlichen bekannten Geruch, war frei von Schwefelsäure, hatte bei 16°C. ein spec. Gew. von 0,8795 und fulminirte nicht mit Jod, wodurch es nur braun gefärbt wurde; Kalium und Natrium blieben ohne Veränderung mit glänzender Oberfläche in dem Oele liegen; löslich in Aether und Alkohol.

Die mit Kupferoxyd in dem Hess'schen Apparate in Sauerstoffgas unternommene Verbrennung eines über geschmolzenem Chlorcalcium gestandenen und nochmals rectificirten Oeles ergab dessen Zusammensetzung in 100 Th. aus:

C = 84,00
H = 8,68
O = 7,40
100,08.

Die Vergleichung mit der Zusammensetzung des in der Bleiverbindung enthaltenen Harzes zeigt deutlich, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das rectificirte Bernsteinöl ein gewisser Antheil Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben ausscheiden, dagegen Stickstoff und Sauerstoff aufgenommen werden, wodurch die Bildung des stickstoffhaltigen elektro-negativen Harzes bedingt wird. Ist das *Ol. succini* aus mehreren seiner Bestandtheilen zusammengesetzt, eine Voraussetzung, welche sogar durch die noch weiter unten folgenden Untersuchungen bestätigt wird, so ist freilich der Vorgang nicht so einfach, wie ich ihn so eben bezeichnet habe — aber dennoch gibt das Gesammt-Resultat der Einwirkung der Salpetersäure auf das Oel immer dasselbe. — Als das *Ol. succini rectificat.*

in einer Glasretorte über der Lampe erhitzt wurde, kam es bei 130° C. in's Kochen, bei 140° C. war es im völligen Sieden; hierbei ging das Oel fast farblos über, der Kochpunct stieg immer höher; bei 260° C. wurde der Rückstand in der Retorte immer zäher, dickflüssiger und nahm eine braune Farbe an, aber noch ging ein farbloses Oel über, auch *über* 260° C. stieg die Temperatur. Nun wurde die Erwärmung unterbrochen und in der Retorte blieb eine braune dickflüssige Substanz zurück, welche ganz so wie *Colophonium succini* roch und auch gegen Lösungsmittel, wie Aether, Alkohol, ätherische Oele, wie dieses sich verhielt. — Schon diese Unbeständigkeit und Nicht-Constanz des Kochpunctes des Oeles liess die Vermuthung zu, dass letzteres nicht ein einfaches Oel sei, sondern aus mehreren näheren Bestandtheilen bestehen möchte, wie dieses mit allen Producten der trocknen Destillation organischer Körper der Fall ist.

Um das Oel auf andere, in ihm enthaltene nähere Bestandtheile zu untersuchen, wurde es mit seinem gewiss 16—20fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure in hohen Cylindergläsern gemischt, wobei, wenn die Vermischung nach und nach geschieht, weder eine Erwärmung noch Bildung von Kohlensäure oder schwefliger Säure bemerkbar ist; — hierbei bildet sich eine dunkelbraune schwere Flüssigkeit, welche sehr häufig an den Wandungen des Glases schön violettrothe Streifungen zeigt, und ist das nöthige Quantum Schwefelsäure zu dem Oel gesetzt worden, so scheidet sich eine deutlich und scharf von der schweren braunen untern Flüssigkeit gesonderte, völlig wasserklare ölartige Substanz oberhalb ab, welche scharfe Trennung durchaus nicht eher eintritt, bis die zur Scheidung nöthige Menge Schwefelsäure dem Oel zugesetzt worden ist. Man hat daher an dem Erscheinen dieser scharfen Absonderung ein sehr gutes Merkmal für den Zeitpunct, von welchem an man nicht mehr nöthig hat, Schwefelsäure zum Oel hinzuzusetzen. Das sich absondernde Oel hat nicht mehr den penetranten Geruch des Bernsteinöles, es riecht vielmehr angenehm — etwa wie reifes Obst — und man denkt unwillkührlich an den sogenannten „blumenähnlichen" Geruch des Eupions. — Diese ölartige Substanz wurde mittelst einer Pipette von der braunen schweren Flüssigkeit getrennt und mit destillirtem Was-

ser geschüttelt, wobei sich sehr bald zwei abgesonderte Flüssigkeiten bildeten, eine leichtere wasserklare und eine untere schwerere, weiss, milchig trübe. Beide wurden in einen hohen engen Glascylinder gegossen und durch eine Pipette von einander getrennt. Die weisstrübe Flüssigkeit wurde abgedampft, sie hinterliess eine weissgraue Substanz, welche etwa bei 40°C. schmolz, stärker erhitzt, mit stark russender Flamme brannte, unlöslich war in kaltem sowohl als auch kochendem Alkohol, unveränderlich bei Erwärmung mit Aetzkalilösung und concentrirter Schwefelsäure, — sich daher wie Paraffin oder ein diesem ähnliches Brandstearin verhielt. — Da sich bei der Behandlung des *Ol. succ. rectif.* etwa nur der achte oder gar nur der zwölfte Theil des angewandten Oeles als das oben angeführte Oel ausscheidet, so stand mir nicht eine solche Quantität von ausgeschiedenem Brandstearin, welches in der ölartigen Flüssigkeit aufgelöst war, zu Gebote, um noch weitere Untersuchungen mit ihm anstellen zu können; sein Vorkommen in dem *Ol. succ. rectif.* ist wenigstens hierdurch bewiesen.

Die von dem Wasser durch eine Pipette abgenommene ölartige Flüssigkeit wurde über geschmolzenes Chlorcalcium gegossen und so lange damit in Berührung stehen gelassen, bis es klar und wasserhell geworden war; hierauf wurde es vorsichtig destillirt, wobei es ganz klar tropfenweise überging; der Kochpunct war nicht beständig, vielmehr stieg er bis über 280° C., bei welcher Temperatur die Destillation unterbrochen wurde; in der Retorte blieb eine braune harzähnliche Masse zurück. Das spec. Gew. der vorsichtig destillirten Flüssigkeit war bei 19°C. = 0,645, demnach einer der leichtesten Körper.

Das zuletzt übergehende Oel hat schon einen schwachen empyreumatischen Geruch, das zuerst übergehende aber nicht.

Die erhaltene ölartige Flüssigkeit war wasserklar, löste Jod mit rothbrauner Farbe auf, ohne Fulmination, blieb, mit glänzenden Stückchen Kalium in Berührung gebracht, ohne alle Veränderung, selbst beim Erwärmen, machte Fettflecke auf Papier, welche jedoch beim Erwärmen desselben wieder verschwanden, löste sich in Alkohol von 0,810° und Schwefeläther, ätherischen und fetten Oelen leicht auf; mit Wasser gemischt, schied es sich in zwei *klare* Schichten, Wasser und ölartige Substanz;

mit 3 Th. rauchender Salpetersäure vermischt, färbt es sich dunkel braunroth, später klar rothbraun; diese Flüssigkeit wird beim Vermischen mit Wasser milchig trübe und setzt nach einigen Stunden ein gelbes Harz ab, welches *alle* Eigenschaften des sogenannten künstlichen Moschus besitzt, — die alkoholige Auflösung desselben riecht so stark, deutlich und anhaltend nach dem *besten Moschus*, dass meine Kleider *Monate* lang darnach rochen, — der Niederschlag mit essigsaurem Blei hatte *alle* die Eigenschaften, wie ich solche oben näher angegeben habe. Hieraus geht hervor, dass diese ölartige Substanz eigentlich die Ursache zur Bildung des künstlichen Moschus ist. — Da die ölartige Flüssigkeit vieles Aehnliche mit Eupion hat, aber doch auch wieder durch besondere Eigenschaften von letzterem unterschieden ist, so habe ich diesen im *Ol. succ. rectif.* enthaltenen Körper „*Succin-Eupion*" genannt, und der sogenannte *Moschus artificialis* ist demnach als „*Succin-Eupion-Harz*" zu bezeichnen.

Um die Zusammensetzung dieses neuen Körpers kennen zu lernen, wurde er im Hess'schen Apparate, wie oben schon erwähnt, im Oxygenstrome mit Kupferoxyd verbrannt. Hierzu wurde ein vorsichtig destillirtes und nochmals mit concentrirter Schwefelsäure behandeltes Oel genommen.

0,177 Gr. gaben bei der Analyse:

0,191 Wasser,
0,549 Kohlensäure.

Auf 100 Theile:

84,548 Kohlenstoff,
11,983 Wasserstoff,
3,469 Sauerstoff
100,000.

Nach Atomverhältnissen berechnet, dürften sich etwa folgende zwei Formeln als passend anführen lassen:

$C_{32} = 84{,}58$
$H_{54} = 11{,}89$
$O_1 = 3{,}53$
100,00.

Nimmt man an, dass das Oel aus dem Kohlenwasserstoffe der sauerstofffreien ätherischen Oele und Wasser bestehe, so lässt sich folgende Formel berechnen:

C_{35} = 85,02
H_{58} = 11,74
O_1 = 3,24
100,00,

und seine rationelle Formel würde sich schreiben lassen als:

$7(C_5 H_8) + H$.

Die Beschäftigung mit anderen chemischen Untersuchungen erlaubt mir zur Zeit nicht, die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf diese ölartige Substanz zu studiren. — Das Gesammtresultat der Untersuchung ist daher folgendes:

1) Der sogenannte *Moschus artificialis* ist als ein stickstoffhaltiges elektro-negatives Harz zu betrachten.

2) Das *Ol. succini rectificatum* ist kein einfaches Oel, sondern besteht aus mehreren näheren Bestandtheilen, unter welchen das Succin-Eupion das bemerkenswertheste ist.

3) Der künstliche Moschus entsteht durch Oxydation des Succin-Eupions mittelst Salpetersäure, und sein richtiger Name ist daher *Succin-Eupion-Harz*. Von einem grössern oder geringern Gehalt an Succin-Eupion im *Ol. succ. rectif.* wird daher auch der mehr oder weniger deutliche Geruch nach Moschus in dem Harze abhängig sein, und hierin dürfte die Beobachtung Heyer's ihren Erklärungsgrund haben.

Betrachtet man schliesslich nochmals die Zusammensetzung des *Ol. succ. rectif.*, so geht deutlich hervor, dass es Bestandtheile enthält, welche im Allgemeinen viel Aehnliches haben mit den Producten der trocknen Destillation von Körpern aus dem Pflanzenreiche, was zum Theil schon vorauszusehen war; jedoch sind die bestimmten unterscheidenden Merkmale vom Eupion nicht unberücksichtigt zu lassen, eben so hatte das Brandstearin nichts Schuppig-Krystallinisches, und, spricht auch das Braun- und Violettrothgefärbtwerden des Oeles bei Vermischung mit concentrirter Schwefelsäure für das Vorhandensein von Kreosot, so ist doch wiederum nicht zu übersehen, dass Kreosot, mit Kalium in Berührung gebracht, zersetzt wird, da doch, wie ich gezeigt habe, Kalium mit *Ol. succ.* gar nicht verändert wird. — Im Holzgeist hat bekanntlich Kane auch schon früher ein eigenthümliches Oel gefunden, und sehr wahrscheinlich ist das riechende Princip in dem *Ol. Succi* ein dem Succin-Eupion ähnliches Oel. — Mir scheint überhaupt die Annahme

Anregung gekommen; sie ist aber nichts weiter als der gelbe Ultramarin, den ich auch früher schon untersucht hatte, wie ich in meiner frühern Abhandlung angeführt habe, und der nichts weiter als chromsaurer Baryt ist. Aber auch diese Farbe dürfte wenig Anklang finden, da sie nachdunkelt und schon nach einem Jahre im Dunkeln sowohl wie im Lichte ihre ursprüngliche gelbe Färbung verliert.

XIX.

Untersuchungen über die metallischen Säuren.

Von

E. FRÉMY.

(Compt. rend. Mars 1842. p. 442.)

Bei einer allgemeinen Prüfung, der ich die metallischen Säuren unterwarf, fand ich neue Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff und gewann neue Salze, die durch ihre schöne Krystallform bemerkenswerth sind. Man kann die metallischen Säuren in 2 Classen eintheilen: in die erste Classe stellen sich die, welche durch unmittelbare Vereinigung der Metalle mit Sauerstoff entstehen und die in der Kälte sich in Alkalien auflösen; in die zweite kommen die Säuren, die sich bilden, wenn ein Metalloxyd gleichzeitig dem Einflusse eines Alkali's und eines oxydirenden Körpers ausgesetzt ist.

Die Metallsäuren, die in dieser zweifachen Weise erzeugt werden, zeigen in ihren Eigenschaften wesentliche Verschiedenheiten. Die ersteren sind meistens sehr beständig und können mit den Basen bestimmte schön krystallisirte Salze bilden, die anderen dagegen sind leicht zu zersetzen und verlieren einen Theil ihres Sauerstoffes bei sehr schwachen Einwirkungen. Um ein Beispiel von den Säuren der ersten Classe zu geben, wähle ich die höchste Verbindungsstufe von Zinn und Sauerstoff, die den Namen *Zinnsäure* erhalten hat, und um die zweite Verbindungsreihe zu charakterisiren, habe ich eine neue Verbindung von Eisen und Sauerstoff, die *Eisensäure*, studirt.

Dadurch, dass ich als Beispiele solche metallische Säuren

ben, welche wichtigen Metallen angehören, wollte ich anführen, dass ähnliche Verbindungen für die weniger bekannten Metalle sich auch finden. Mit der Untersuchung der Eisensäure habe ich den Anfang gemacht. In meinem Berichte setzte ich zuerst weitläufig die einzelnen Verfahrungsarten auseinander, die ich anwandte, um eisensaure Salze zu bereiten. Ich lege, dass man Verbindungen der Eisensäure mit den Basen auf trocknem und auf nassem Wege erhalten kann. Die Prozesse auf trocknem Wege kommen alle darauf hinaus, dass man Kaliumsuperoxyd mit Eisenoxyd glüht, und zwar in einem Tiegel, das auf das eisensaure Salz keine Einwirkung ausübt. Das Verfahren, durch welches man am leichtesten eisensaures Kali gewinnt, besteht darin, dass man auf Eisenfeilspäne, die man vorher zum Rothglühen erhitzt hat, geschmolzenen und gepulverten Salpeter schüttet, wobei man 3 Gr. Eisen auf 1 Gr. Salpeter anwenden muss; dadurch erhält man eine rothe Masse, welche grosse Mengen von eisensaurem Kali enthält. Auf nassem Wege habe ich eisensaures Kali bereitet, um ich Gebrauch von den schönen Versuchen machte, die . Berthier über die Einwirkung angestellt hat, welche das lor auf Metallsäuren ausübt. Wenn ich einen Strom von lor in sehr concentrirte Kalilauge leitete, welche Eisenoxydrat in Suspension enthielt, so erhielt ich eisensaures Kali f nassem Wege. Ich gehe bei dieser Gelegenheit in einige weiheiten über die Einwirkung des Chlors auf sehr concentrirte Kalilauge ein. Ich zeige, dass in diesem Falle sich weder lorsaures Kali und Chlorkalium bilden, wie man gewöhnlich nimmt, sondern vielmehr eine eigenthümliche Verbindung, der den Namen *gechlortes Kali* gebe, welche im Stande ist, rch eine geringe Temperaturerhöhung sich in Chlorkalium, lorsauerstoff und Kali zu zersetzen; es ist ein Körper, der bei ner Einwirkung auf Eisenoxydhydrat dasselbe in eisensaures li verwandelt. In meinem Berichte verweise ich bei den eilen, die das gechlorte Kali zur Darstellung neuer Verdungen der metallischen Säuren mit den Basen gewähren n. Ich führe einige Anwendungen und beweise z. B., dass peroxyd unter dem Einflusse des gechlorten Kali's sich in Verbindung des Kali's mit einer neuen Metallsäure verlert, welche ich *Kupfersäure* genannt habe.

Aber es war nicht mein Zweck, die Einwirkung, welche Chlor auf die Alkalien ausübt, speciell zu studiren; diese eine Frage, deren Lösung mit Recht den Chemikern zukommt, die in neuester Zeit über diesen Theil der Wissenschaft so interessante Denkschriften veröffentlicht haben.

Ich gehe darauf zur Prüfung der Eigenschaften einiger der Salze über; ich beweise, dass Wärme, Anwesenheit organischer Stoffe, fein vertheilter Körper die eisensauren Salze zersetzen kann, und ich stelle diese Reactionen mit denjenigen zusammen, welche das oxydirte Wasser unter denselben Umständen zeigt. Ich gebe die Zusammensetzung der Eisensäure, welche durch die Formel FeO_3 ausgedrückt wird, so dass diese Säure ihren Platz neben den Säuren des Chroms, Mangans, Schwefels u. s. w. einnimmt. Ich zeige durch Analysen, dass die auf nassem und auf trocknem Wege gewonnenen eisensauren Salze genau dieselbe Zusammensetzung haben, dass sie letzteres oft mit salpetrigsauren Salzen vermengt sind, die im Augenblicke der Zersetzung der eisensauren Salze eine gewisse Quantität Sauerstoff absorbiren, um sich in salpetersaure Salze zu verwandeln. Endlich theile ich noch alle Versuche mit, die ich anstellte, theils um eine noch höher oxydirte Säure, als die Eisensäure, theils um eine dem Mangansuperoxyd und dem Zweifach-Schwefeleisen entsprechende Oxydationsstufe zu erhalten. Dann spreche ich von der Einwirkung, welche Barytsuperoxyd auf Eisenoxyd ausübt, und zeige, dass in diesem Falle sich eine zwischen Eisenoxyd und Eisensäure intermediäre Oxydationsstufe des Eisens zu bilden scheint. Das sind die verschiedenen Fragen, welche ich in dem ersten Theile meines Berichtes behandelt habe; der zweite Theil ist der Untersuchung der Zinnsäure gewidmet.

Ich beginne mit einer Erinnerung an die verschiedenen Arbeiten, die über diese Säure veröffentlicht sind, und vermag besonders bei den bemerkenswerthen Versuchen, die wir Berzelius verdanken, und den richtigen Betrachtungen, die Gay-Lussac bei dieser Gelegenheit anstellte. Ausserdem gebe ich von einer Notiz, die Graham in Liebig's Journal einrücken lassen, um die Modificationen der Zinnsäure, welche Berzelius angegeben hatte, zu erklären. Die ersten Versuche, welche ich über Zinnsäure anstellte, hatten zum Zweck

erlaube ich mir noch folgende Beobachtung bekannt zu machen, welche mir Hr. Kressler, Kaufmann und technischer Chemiker hierselbst, gütig mitgetheilt hat.

Hr. Kressler hat die Versuche im *Kleinen* sowohl wie im *Grossen* in seinem Laboratorio anstellen lassen und die einzelnen zu der Darstellung der Ultramarine erforderlichen Substanzen in den verschiedensten Formen, wie sie theils im Handel, theils in der Natur vorkommen, dazu verwandt, aber *jedes Mal* und *immer* gefunden, *dass die Anwesenheit des Eisens durchaus nöthig war, um einen blauen oder grünen Ultramarin zu erzeugen.*

Es wurde in *grösseren* Menge-Verhältnissen eine Mischung gemacht von 100 Th. *eisenfreiem* kieselerdehaltigem Thon, 200 Th. trockner Soda und 100 Th. Schwefel; diese Substanzen, innig gemengt, gaben nach dem Glühen nur eine *gelbliche* Masse. — Wurde dieser Masse aber Eisen (als Schwefeleisen oder sonst ein schwefelsaures Eisensalz) zugesetzt, so entstand nach Maassgabe des Zusatzes und der Temperatur, welche beim Glühen angewandt wurde, eine *schwarze*, *grüne* und *blaue* Färbung; ja schon durch diese Versuche wurden ganz leidliche Farbennüancen erhalten.

Diese Versuche zeigen aber im Grossen *ganz dasselbe*, was mir meine im Kleinen ausgeführten Versuche gezeigt hatten, und sie dienen nur zur Bestätigung dessen, was ich in der oben citirten Abhandlung ausgesprochen habe. Noch will ich hier anführen, dass ich auch eine im Handel unter dem Namen „*rother Ultramarin*“ vorkommende Farbe untersucht habe, in welcher ich nichts weiter fand als Thonerde, Kieselerde, Natron und Eisenoxyd, wodurch die fleischrothe Farbe hervorgebracht wird; wahrscheinlich sind zur Hervorbringung dieses rothen Ultramarins die Ingredienzen mit schwefelsaurer Eisenoxyd- oder Oxydullösung angerührt und *durch*geglüht worden, wodurch die rothe Farbe durch die Bildung des Eisenoxyds hervorgerufen wird. Uebrigens ist keine Spur Schwefel darin enthalten, daher der Name *rother* Ultramarin, wenn man den letztern auf die Schwefelverbindungen bezieht, gar nicht passend; auch ist die fleischrothe Farbe gar nicht frisch und feurig, daher sie wohl wenig verlangt werden wird.

Unter dem Namen „*Gelbin*“ ist hier eine gelbe Farbe in

Anregung gekommen; sie ist aber nichts weiter als der gelbe Ultramarin, den ich auch früher schon untersucht hatte, wie ich in meiner frühern Abhandlung angeführt habe, und der nichts weiter als chromsaurer Baryt ist. Aber auch diese Farbe dürfte wenig Anklang finden, da sie nachdunkelt und schon nach einem Jahre im Dunkeln sowohl wie im Lichte ihre ursprüngliche gelbe Färbung verliert.

XIX.

Untersuchungen über die metallischen Säuren.

Von

E. FRÉMY.

(*Compt. rend. Mars 1842. p. 442.*)

Bei einer allgemeinen Prüfung, der ich die metallischen Säuren unterwarf, fand ich neue Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff und gewann neue Salze, die durch ihre schöne Krystallform bemerkenswerth sind. Man kann die metallischen Säuren in 2 Classen eintheilen: in die erste Classe stellen sich die, welche durch unmittelbare Vereinigung der Metalle mit Sauerstoff entstehen und die in der Kälte sich in Alkalien auflösen; in die zweite kommen die Säuren, die sich bilden, wenn ein Metalloxyd gleichzeitig dem Einflusse eines Alkali's und eines oxydirenden Körpers ausgesetzt ist.

Die Metallsäuren, die in dieser zweifachen Weise erzeugt werden, zeigen in ihren Eigenschaften wesentliche Verschiedenheiten. Die ersteren sind meistens sehr beständig und können mit den Basen bestimmte schön krystallisirte Salze bilden, die anderen dagegen sind leicht zu zersetzen und verlieren einen Theil ihres Sauerstoffes bei sehr schwachen Einwirkungen. Um ein Beispiel von den Säuren der ersten Classe zu geben, wähle ich die höchste Verbindungsstufe von Zinn und Sauerstoff, die den Namen *Zinnsäure* erhalten hat, und um die zweite Verbindungsreihe zu charakterisiren, habe ich eine neue Verbindung von Eisen und Sauerstoff, die *Eisensäure*, studirt.

Dadurch, dass ich als Beispiele solche metallische Säuren

ihm, welche wichtigen Metallen angehören, wollte ich an-
euten, dass ähnliche Verbindungen für die weniger bekannten
letalle sich auch finden. Mit der Untersuchung der Eisen-
ure habe ich den Anfang gemacht. In meinem Berichte setze
h zuerst weitläufig die einzelnen Verfahrungsarten auseinan-
er, die ich anwandte, um eisensaure Salze zu bereiten. Ich
ige, dass man Verbindungen der Eisensäure mit den Basen
f trocknem und auf nassem Wege erhalten kann. Die Pro-
sse auf trocknem Wege kommen alle darauf hinaus, dass
an Kaliumsuperoxyd mit Eisenoxyd glüht, und zwar in einem
efässe, das auf das eisensaure Salz keine Einwirkung aus-
rt. Das Verfahren, durch welches man am leichtesten ei-
nsaures Kali gewinnt, besteht darin, dass man auf Eisenfeil-
äne, die man vorher zum Rothglühen erhitzt hat, getrockne-
n und gepulverten Salpeter schüttet, wobei man 5 Gr. Eisen und
0 Gr. Salpeter anwenden muss; dadurch erhält man eine röth-
che Masse, welche grosse Mengen von eisensaurem Kali enthält.

Auf nassem Wege habe ich eisensaures Kali bereitet, in-
em ich Gebrauch von den schönen Versuchen machte, die
r. Berthier über die Einwirkung angestellt hat, welche das
hlor auf Metallsäuren ausübt. Wenn ich einen Strom von
hlor in sehr concentrirte Kalilauge leitete, welche Eisenoxyd-
ydrat in Suspension enthielt, so erhielt ich eisensaures Kali
f nassem Wege. Ich gehe bei dieser Gelegenheit in einige
inzelheiten über die Einwirkung des Chlors auf sehr concen-
irte Kalilauge ein. Ich zeige, dass in diesem Falle sich nicht
hlorsaures Kali und Chlorkalium bilden, wie man gemeinhin
nimmt, sondern vielmehr eine eigenthümliche Verbindung, der
h den Namen *gechlortes Kali* gebe, welche im Stande ist,
rch eine geringe Temperaturerhöhung sich in Chlorkalium,
uerstoff und Kali zu zersetzen; es ist ein Körper, der bei
iner Einwirkung auf Eisenoxydhydrat dasselbe in eisensaures
ali verwandelt. In meinem Berichte verweile ich bei den
ortheilen, die das gechlorte Kali zur Darstellung neuer Ver-
ndungen der metallischen Säuren mit den Basen gewähren
nn. Ich citire einige Anwendungen und beweise z. B., dass
upferoxyd unter dem Einflusse des gechlorten Kali's sich in
ne Verbindung des Kali's mit einer neuen Metallsäure ver-
ndert, welche ich *Kupfersäure* genannt habe.

Aber es war nicht mein Zweck, die Einwirkung, welche Chlor auf die Alkalien ausübt, speciell zu studiren; diess ist eine Frage, deren Lösung mit Recht den Chemikern zukommt, die in neuester Zeit über diesen Theil der Wissenschaft so interessante Denkschriften veröffentlicht haben.

Ich gehe darauf zur Prüfung der Eigenschaften eisensaurer Salze über; ich beweise, dass Wärme, Anwesenheit organischer Stoffe, fein vertheilter Körper die eisensauren Salze zersetzen kann, und ich stelle diese Reactionen mit denjenigen zusammen, welche das oxydirte Wasser unter denselben Umständen zeigt. Ich gebe die Zusammensetzung der Eisensäure, welche durch die Formel FeO_3 ausgedrückt wird, so dass diese Säure ihren Platz neben den Säuren des Chroms, Mangans, Schwefels u. s. w. einnimmt. Ich zeige durch Analysen, dass die auf nassem und auf trocknem Wege gewonnenen eisensauren Salze genau dieselbe Zusammensetzung haben, dass aber letztere oft mit salpetrigsauren Salzen vermengt sind, die im Augenblicke der Zersetzung der eisensauren Salze eine gewisse Quantität Sauerstoff absorbiren, um sich in salpetersaure Salze zu verwandeln. Endlich theile ich noch alle Versuche mit, die ich anstellte, theils um eine noch höher oxydirte Säure als die Eisensäure, theils um eine dem Mangansuperoxyd und dem Zweifach-Schwefeleisen entsprechende Oxydationsstufe zu erhalten. Dann spreche ich von der Einwirkung, welche Baryumsuperoxyd auf Eisenoxyd ausübt, und zeige, dass in diesem Falle sich eine zwischen Eisenoxyd und Eisensäure intermediäre Oxydationsstufe des Eisens zu bilden scheint. Das sind die verschiedenen Fragen, welche ich in dem ersten Theile meines Berichtes behandelt habe; der zweite Theil ist einer Untersuchung der Zinnsäure gewidmet.

Ich beginne mit einer Erinnerung an die verschiedenen Arbeiten, die über diese Säure veröffentlicht sind, und verweile besonders bei den bemerkenswerthen Versuchen, die wir Berzelius verdanken, und den richtigen Betrachtungen, die Gay-Lussac bei dieser Gelegenheit anstellte. Ausserdem spreche ich von einer Notiz, die Graham in Liebig's Journal hat einrücken lassen, um die Modificationen der Zinnsäure, welche Berzelius angegeben hatte, zu erklären. Die ersten Versuche, welche ich über Zinnsäure anstellte, hatten zum Zweck,

die wahre Stelle zu ermitteln, welche diese Säure unter den Verbindungen einnimmt; denn die Meinung der Chemiker ist noch darüber getheilt, ob man diese Verbindung als Säure oder als Basis betrachten soll, oder ob sie abwechselnd die Rolle einer Säure und einer Basis spielen kann. Diess sind die Fragen, denen ich oblag.

Alle Proben, die ich mit der Zinnsäure anstellte, haben mir bewiesen, dass diese Säure in keinem Falle als eine Basis betrachtet werden kann. Gewinnt man sie z. B. aus Zinnchlorid, indem man diesen Körper durch ein unlösliches Carbonat zersetzt, so schlägt man eine Säure nieder, die ganz entschiedene saure Eigenschaften zeigt, ja sogar in diesem Falle auch die Lakmustinctur zu röthen vermag. Zinnchlorid, mit kohlensaurem Kali behandelt, schlägt nicht Zinnsäure, sondern zinnsaures Kali nieder, welches unter diesen Umständen unlöslich wird.

Weiter beweise ich durch eine Prüfung der Verbindungen von Zinnsäure mit den Säuren, dass diese Verbindungen nicht als Salze von Zinnoxyd betrachtet werden müssen, sondern als Verbindungen von Zinnsäure mit den Säuren; es ist bekannt, dass die Chemie zahlreiche Beispiele von Säuren aufstellt, die sich unter einander verbinden und Doppelsäuren bilden. Zum Schlusse erinnere ich noch an die entscheidenden Versuche des Hrn. Chevreul. Hr. Chevreul hat bewiesen, dass, wenn man die Zinnsäure mit dem Farbstoffe des Campecheholzes zusammenbringt, sie sich als eine Säure verhält, während die eigentlichen Metalloxyde und auch das Zinnoxydul als Basen reagiren. Die letzte Verbindungsstufe von Zinn und Sauerstoff muss also in jedem Falle als eine Säure betrachtet werden.

Nach der Prüfung dieses ersten Punctes der Geschichte der Zinnsäure gehe ich zum Studium der Eigenschaften dieses Körpers über. Die ersten Eigenschaften, welche ich beschreibe, dienen zur Erkenntniss der Ursache der Modificationen, welche die Zinnsäure zeigt. Meine Versuche beweisen, dass die beiden Modificationen der Zinnsäure besondere Säuren bilden; ich habe diesen Säuren verschiedene Namen gegeben. Für die durch Salpetersäure dargestellte Zinnsäure habe ich diesen Namen beibehalten und habe der Säure, die man aus Zinnchlorid

darstellt, den Namen *Metazinnsäure (acide métastannique)* gegeben.

Eine vergleichende Bestimmung der in diesen beiden Säuren enthaltenen Wassermengen ergab, dass die Metazinnsäure mehr Wasser enthielt als die Zinnsäure. Da nun diese Säuren sich nur durch ihren Wassergehalt unterscheiden, begreift man leicht, dass eine geringe Trocknung schon die Metazinnsäure in Zinnsäure verwandeln kann.

Indem ich nun die geistreichen Ansichten, welche Graham über die Phosphorsäure ausgesprochen hat, auf diese Säuren anwandte, musste ich denken, dass die zinn- und metazinnsauren Salze nur durch die Menge ihrer Basis von einander verschieden seien. Diess ergab auch die Analyse; denn bezeichnet man die zinnsauren Salze allgemein mit der Formel Sn_3O_6,MO, so haben die metazinnsauren Salze die Zusammensetzung $Sn_3O_6,3MO$. Nach der Hypothese, die ich in meinem Berichte weitläufig auseinandersetze, muss also die Zinnsäure als eine einbasige und die Metazinnsäure als eine dreibasige Säure betrachtet werden. Das Verhältniss, das zwischen der Zusammensetzung zinnsaurer und metazinnsaurer Salze obwaltet, wird durch eine merkwürdige, von mir beobachtete Thatsache erklärt, dadurch nämlich, dass, wenn zinnsaure Salze mit überschüssigem Alkali erhitzt werden, sie sich augenblicklich in metazinnsaure verwandeln. Man erhält die zinnsauren Salze, wenn man in der Kälte die durch Salpetersäure bereitete Zinnsäure in Alkalien auflöst. Die metazinnsauren Salze entstehen auf zwei verschiedenen Wegen, 1) wenn man die durch unlösliche Carbonate aus Zinnchlorid gewonnene Metazinnsäure in Alkalien auflöst, 2) wenn man in einem Silbertiegel Zinnsäure mit einem Ueberschusse von Basis erhitzt. Das metazinnsaure Kali und Natron krystallisiren leicht. Diese Verbindungen stehen den entschiedensten Salzen in nichts nach und bilden vielleicht die schönsten krystallinischen Verbindungen des Zinns.

Das Studium der Zinnsäure liess mich eine Verbindung von Zinn und Sauerstoff entdecken, welche zwischen dem Zinnoxydul und der Zinnsäure steht, aber nicht mit dem neuerdings von Fuchs entdeckten Zinnsesquioxyd zu verwechseln ist. Diese Verbindung erhält man, wenn man Zinnsäure in der Kälte

mit Zinnchlorür behandelt. Die Säure nimmt augenblicklich eine schöne orangegelbe Färbung an; in der Auflösung bleibt reine Chlorwasserstoffsäure. Dieser Körper, dessen Eigenschaften ich in meinem Berichte angebe, muss als zinnsaures Zinnoxydul betrachtet werden und entspricht dem molybdänsauren Molybdänoxyd (blauen Molybdänoxyd), dem wolframsauren Wolframoxyd, dem chromsauren Chromoxyd u. s. w. Die Leichtigkeit, mit der sich die Zinnsäure durch Zinnchlorür gelb färbt, kann in vielen Fällen zur Erkenntniss der Säure dienen.

Endlich prüfte ich noch die Zersetzung, welche zinnsaure Salze unter dem Einflusse der Hitze erleiden, dehnte diese Versuche auch auf andere Metallsalze aus und kam zu dem allgemeinen Schlusse, dass gewisse Verbindungen der Metalle mit dem Sauerstoffe nur zu Säuren werden, wenn sie Wasser enthalten; in diesem Falle aber wird das Wasser nicht durch die Basen ausgetrieben, wie bei den anderen Säuren, sondern es tritt mit als constituirender Bestandtheil in das Salz. Hat man durch Hitze das Wasser aus der Metallsäure, wenn sie in ihren Verbindungen befindlich ist, ausgetrieben, so verliert sie die Eigenschaft, sich mit den Basen zu verbinden, und schlägt sich im wasserfreien Zustande nieder.

XX.

Methode, den Essig auf seinen Gehalt zu prüfen.

Von

Dr. C. WAGENMANN *).

Als ich im Jahre 1826 die neue Methode entdeckte, eine schwache spiritushaltige Flüssigkeit in Essig zu verwandeln, welche jetzt allgemein unter dem Namen Schnell-Essigbereitung bekannt ist, und meine Methode zur Schnell-Essigbereitung vielfach Anderen zur praktischen Benutzung mittheilte, musste ich natürlich auf ein Mittel bedacht sein, den Essig auf eine für Jeden

*) Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. Jan. u. Febr. 1842.

leicht verständliche und ausführbare Art auf seinen Gehalt zu prüfen, da von der genauen Kenntniss des jedesmaligen Säuregehaltes der richtige Gang der Essigbildung auf den von mir sogenannten Essigbildern und die Beurtheilung der richtig ausgeführten Operationen abhängig war.

Die bis dahin angewandte Methode, den Essig durch Neutralisation mit reinem kohlensaurem Kali zu prüfen, war wegen der Unmöglichkeit, dieses Salz in vollkommen trocknem und reinem Zustande zu bekommen und unverändert zu erhalten, vollkommen unpraktisch, abgesehen von der Umständlichkeit der Untersuchung und dem Bedürfnisse genauer Wagen und Gewichte dazu. Da man jedoch allgemein gewöhnt war, als Maasstab des Säuregehaltes des Essigs die Anzahl Grane von reinem kohlensaurem Kali, welche zur Neutralisation einer Unze (2 Loth) desselben erforderlich waren, zu benutzen, so wollte ich zugleich meine verbesserte Prüfungsmethode mit dem in ganz Deutschland eingeführten Gebrauch in Einklang bringen, der mir selbst durch meine als Apotheker verlebten Jahre zur Gewohnheit geworden war.

Da schon die Kohlensäure des kohlensauren Kali's oder des kohlensauren Natrons, dessen man sich in Frankreich allgemein mit nicht geringerer Unbequemlichkeit und Unsicherheit bedient, diese Salze ganz ungeeignet macht, so nahm ich meine Zuflucht zu einer Auflösung von Aetzkali, welches ich jedoch bereits vom Jahre 1827 an mit Aetzammoniak vertauschte. Es kam nun darauf an, sich auf eine für jeden Ungeübte leichte Weise eine Probeflüssigkeit zu erzeugen, welche einer gewissen Anzahl von Granen kohlensauren Kali's auf 1 Maass von dem Volumen einer Unze Wasser entsprach. Um diesem zu genügen, verschaffte ich mir zuerst eine Normalsäure, welche keiner Veränderung durch die Zeit unterworfen ist und über diess leicht an jedem Orte gleichmässig bereitet werden kann. Ich vermischte nämlich 2 Th. concentrirte (weisse englische) Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. mit 33 Gewichtsth. Wasser und erhielt dadurch eine verdünnte Schwefelsäure, wovon 1 Unzenmaass 40 Gran reines kohlensaures Kali sättigen musste. Ein Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure mit 33 Th. Wasser bekommt nämlich ein spec. Gew. von 1,036, mithin nehmen die 35 Th.

lichtsth. einen Raum von $\frac{35}{1{,}036} = 33{,}8$ Th. destillirten Was-
s ein. 1 Th. Schwefelsäure ist in einem Raume enthalten,
in 16,9 Th. Wasser einnehmen. Nimmt man nun das Mi-
hungsgewicht der Schwefelsäure zu 49, so wird dasselbe für
en Raumtheil der verdünnten Säure $16{,}9 \times 49 = 828$, wel-
es ziemlich genau dem 12fachen Mischungsgewicht des rei-
n kohlensauren Kali's $= 69{,}2 \times 12 = 830$ entspricht, mithin
einen Essig passt, der den zwölften Theil seines Gewichtes
hlensaures Kali, also für die Unze $\frac{480}{12} = 40$ Gr. neutralisirt.

Mein Essigprober ist ein etwa 10 Zoll langes Glasrohr von
Zoll Durchmesser, unten zugeblasen, oben offen. Etwa 3 Z.
unten ist ein Theilstrich mit 0 bezeichnet. Ein zweiter, dem
n Raume bis 0 vollkommen gleicher Raum wird gleich-
s durch einen Theilstrich begrenzt und mit 40 bezeichnet.
r Raum zwischen 0 und 40 wird in 40 gleich grosse, von
bis 40 bezeichnete Abtheilungen eingetheilt und diesen Ab-
lungen vollkommen gleiche über 40 hinaus bis 60 oder mehr
zugefügt und mit fortlaufenden Zahlen bezeichnet.

Um nun die Probeflüssigkeit aus Aetzammoniak zu bereiten,
führt man auf folgende Weise: Man nimmt eine beliebige
antität Aetzammoniak, prüft es in Ermangelung eines
dern Instruments mit dem Alkoholometer und bemerkt die
centc, welche es an demselben zeigt. Nun nimmt man 7
asstb. Aetzammoniak und setzt so viele Maassth. Wasser zu,
die gefundene Procentenzahl die Zahl 7 übersteigt. Zeigt
B. das Ammoniak 30 p.C., so werden 7 Maassth. Aetzam-
niak mit 23 Maassth. Wasser vermischt. Hierdurch erhält
n eine Flüssigkeit, welche jedenfalls stärker ist als die ge-
schte Probeflüssigkeit. Man giesst nun in den Essigprober
der Probesäure bis 0 und von der verdünnten Aetzammo-
flüssigkeit bis 30, wirft ein kleines quadratisches Blättchen
kmuspapier hinein und schüttelt, indem man die Mündung
Essigprobers mit dem Daumen fest zuhält, einige Zeit gut
. Ist das Lakmuspapier noch roth, so setzt man unter jedesma-
Umschütteln so lange kleine Quantitäten von der verdünn-
Aetzammoniak-Flüssigkeit zu, bis das Lakmuspapier lila
schwach violett gefärbt erscheint. Man sieht nun an der

Scala, wie viele Maasstheile von der Ammoniak-Flüssigkeit verbraucht sind. Gesetzt, es wären 36 Th. verbraucht, so sieht man leicht, dass, um die Probeflüssigkeit zu erhalten, wovon 40 Th. die bis 0 enthaltene Probesäure neutralisiren sollen, 36 Th. des verdünnten Aetzammoniaks in einen Raum von 40 Th. ausgedehnt werden, mithin auf 36 Maasse noch 4 Maasse Wasser zugesetzt werden müssen, und allgemein auf so viel Maasse Aetzammoniak, als die Scale angiebt, so viel Maasse Wasser, als an 40 fehlen.

Man macht nun die Probe von Neuem, indem man wieder den Essigprober bis 0 mit Probesäure füllt und mit der annäherungsweise richtigen Probeflüssigkeit neutralisirt. Man findet dieselbe entweder jetzt genau richtig, oder, wenn die Messungen nicht mit aller Genauigkeit gemacht wurden, um eine Kleinigkeit differirend, welchem man durch einen entsprechenden Zusatz von Wasser oder Aetzammoniak abhelfen kann. Auf diese Weise bedarf man bei Bereitung der Probeflüssigkeit, wenn man nur richtige Probesäure hat, keines andern Instruments als des Essigprobers selbst, und die Genauigkeit ist so gross, als man überhaupt mit diesem Instrumente erreichen kann und bezweckt.

Die Prüfung des Essigs selbst ist nun einfach die, dass man den Essigprober bis 0 mit dem zu prüfenden Essig füllt und mit der Probeflüssigkeit neutralisirt, bis ein hineingeworfenes Stückchen Lakmuspapier lila oder schwach violett gefärbt erscheint. Die an der Scala befindliche Zahl, bis zu welcher die Flüssigkeit nach der Neutralisation reicht, giebt unmittelbar die Grane reinen kohlensauren Kali's an, welche eine Unze des probirten Essigs genau neutralisiren würden.

Ohne der umfassendern Arbeit des Hrn. Prof. Dr. Otto *) über diesen Gegenstand ihre Verdienste schmälern zu wollen, so finde ich dennoch weder die von ihm angegebene Methode, die Probeflüssigkeit zu bestimmen, noch die Bestimmung des Essigs nach Procenten des Gehaltes an reiner Essigsäure, so folgerecht sie auch ist, für den allgemeinen Gebrauch geeignet, da einmal

*) S. dessen Abhandlung in Erdmann's Journ. f. techn. Ch. XV. 150, oder dessen Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe, 1838. S. 369.

nicht jedem Essigfabricanten die Mittel zu Gebote stehen, das spec. Gew. des Aetzammoniaks bis auf die dritte und vierte Decimalstelle genau zu bestimmen, zweitens aber, wie bereits erwähnt, es bis jetzt noch allgemein üblich ist, den Gehalt des Essigs nach seiner Eigenschaft zu bestimmen, reines kohlensaures Kali zu neutralisiren. Ich glaube daher, so häufig ich auch meine Vorschrift zur Prüfung des Essigs mitgetheilt habe, dennoch Vielen, die sie nicht kennen, durch öffentliche Mittheilung derselben nützlich sein zu können.

XXI.

Einfache Darstellungsweise von chemisch reinem Kali und Natron.

Von

Dr. F. SCHUBERT in Würzburg.

Die jetzige so billige Bereitungsart des Aetzbaryts durch Zersetzung des Schwefelbaryums mittelst Kupferasche gestattet es, sich desselben zu bedienen, um schnell und billig chemisch reines Kali und Natron zu bereiten.

Man löst so lange Krystalle von neutralem schwefelsaurem Kali oder verwittertes schwefelsaures Natron in einer möglichst concentrirten Auflösung von Aetzbaryt, bis Chlorbaryum den Ueberschuss des erstern in einer abfiltrirten Probe erkennen lässt, man tröpfelt man vorsichtig so lange verdünnte Barytauflösung und dann nöthigenfalls wieder diluirte Lösung des schwefelsauren Alkali's zu, bis weder Schwefelsäure noch Baryt in der Auflösung nachzuweisen ist. Indessen dürfte man eher etwas Baryt als Schwefelsäure in der Auflösung lassen, da dieser beim Abdampfen als kohlensaurer Baryt niederfällt, es muss aber dann das abgedampfte Alkali wieder aufgelöst, filtrirt und wieder abgedampft werden, wodurch das Präparat freilich auch ziemlich viel Kohlensäure anzieht. Wollte man aber blos kohlensaures Kali haben, so dürfte Baryt immerhin vorwalten, da er sich beim Aussetzen an die Luft oder Einleiten von Kohlensäure nicht abscheiden würde.

Dieses Verfahren scheint mir dann um so gewisser a wendbar, wenn man das Schwefelbaryum nicht im Kleinen b reiten muss, sondern es auf dem Wege des Handels wird e halten können.

XXII.

Ueber die Identität des Camphokreosots m dem Carvacrol.

(Briefl. Mittheil. des Dr. Schweizer in Zürich an Erdmann.)

Vorerst beeile ich mich, eine unrichtige Angabe zu b richtigen, welche durch einen blossen Schreibfehler in m Abhandlung über das Kümmelöl, d. J. Bd. XXIV, gekommen Das Carvacrol ist nämlich nicht, wie ich Seite 271 angeg habe, *schwerer*, sondern *leichter* als Wasser.

Claus hat bei der Einwirkung von Jod auf den C pher neben Camphin, Colophen und Camphoresin in gerin Menge einen Körper erhalten, den er wegen seiner Aehnli keit mit dem Kreosot *Camphokreosot* nannte. Die Beschreib dieses Körpers erinnerte mich sogleich an das Carvacrol, w ches ich bei der Einwirkung von Kali, Phosphorsäurehydrat u Jod auf Kümmelöl erhielt; ich machte daher sogleich ein Versuche, um mich mit den Eigenschaften des Camphokreos bekannt zu machen, welche meine Vermuthung bestätigten, da das letztere identisch mit dem Carvacrol ist.

Ich liess nach den Angaben von Claus ungefähr gleic Theile Jod und Campher innig gemengt einige Tage auf ei ander einwirken und unterwarf hierauf die braune Masse d Destillation, bei welcher ich ganz die Erscheinungen bemerkt die Claus angegeben hat. Das braune Destillat wurde m Kalilösung geschüttelt, welche das Jod aufnahm und ziemlic viel von dem Oel ungelöst liess, welches nach Claus grö tentheils aus Camphin besteht. In der klaren Kalilösung soll nun das Camphokreosot enthalten sein. Ich sättigte dieselbe m Schwefelsäure, die Flüssigkeit trübte sich und ich erhielt s gleich den ganz eigenthümlichen Geruch des Carvacrols. B der Destillation gingen jene stechenden, starkes Husten und Nie sen erregenden Dämpfe über, deren Eigenthümlichkeit ich b

Destillation von Carvacrol mit Wasser, wenn auch die Menge s erstern noch so gering war, so oft erkannte. Das wäss-e Destillat, auf welchem einige Tropfen von dem schwer-sigen Oele schwammen, hatte vollkommen den eigenthüm-hen scharfen Geschmack des Carvacrols. Wer nur ein ein-ges Mal die Eigenschaften des Carvacrols kennen gelernt hat, ird letzteres selbst in den kleinsten Quantitäten wieder erken-n können. Ohne daher eine directe Analyse von dem Cam-ekreosot zu besitzen, bin ich doch vollständig überzeugt, dass sselbe mit dem Carvacrol identisch ist.

Aus meinen Untersuchungen über das Kümmelöl ging her-r, dass letzteres ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffes, des rvens $C_{10}H_{16}$, mit einem sauerstoffhaltigen Oel ist, aus wel-em letztern durch Zersetzung vermittelst Phosphorsäure, Ka-ydrat und *Jod* das Carvacrol $C_{40}H_{56}O_3$ gebildet wird. Da n das Carvacrol auch durch Einwirkung von Jod auf Cam-er entsteht, so ist jener sauerstoffhaltige Körper im Kümmelöl hrscheinlich eine dem Campher in seiner Zusammensetzung nliche Substanz. Die Isolirung derselben ist mir noch nicht lungen.

XXIII.

Ueber die Indigverbindungen.

us einem Schreiben des Freiherrn v. Berzelius an Erdmann vom 3. Mai d. J.)

Ich bin sehr froh, zu erfahren, dass Sie die Idee nicht fgegeben haben, die verschiedenen Indigschwefelsäuren zu tersuchen. Es knüpft sich in diesem Augenblicke ein gröss-es Interesse an diese Bestimmung als sonst, wie ich unten igen will. In meinem diessjährigen Jahresberichte habe ich mit sonderer Vorliebe Ihre und Laurent's Versuche über die tamorphosen des Indigblau's bearbeitet und versucht, sie un-einen gemeinsamen wissenschaftlichen Gesichtspunct zusam-nzufassen. Alles wird einfach, klar und leichtfasslich, wenn n nur von den metaleptischen Ansichten abweicht und die rbindungen unter dem Gesichtspuncte der organischen Ra-ale und ihrer Vereinigungen mit Sauerstoff, Schwefel u. s. w.

auffasst. Ich lege hier ein solches Schema bei, das Sie ohne Weiteres verstehen werden. Zur Erläuterung desselben will ich nur bemerken, dass ich mich genöthigt gefunden habe, dafür eine neue Nomenclatur zu machen, da die Laurent'sche auch als empirische Nomenclatur so ganz verwerflich ist, indem ein einziger Vocallaut den ganzen Unterschied zwischen zwei halbe Zeilen langen Namen ausmacht. Ich lege zur Basis meiner Nomenclatur, dass bei der Bildung von Radicalnamen, wo Stickstoff einen Bestandtheil des Radicals ausmacht, der Name nach einem alten Vorschlage von mir mit *én* endigt, statt mit *yl*, was den nicht stickstoffhaltigen gehört. Zu den Symbolen für diese stickstoffhaltigen Radicale bediene ich mich des griechischen Alphabets, um durch die Formel gleich in die Augen fallen zu lassen, dass man es mit einem solchen Radical zu thun hat. So z. B. betrachte ich das Indigblau als das Oxydul eines Radicals $C_{16}H_{10}N_2$, das ich Indén nenne und gleich *Iν* setze. Das Radical $C_{16}H_{12}N_2$ nenne ich Isatén = *Iσ*. Die abgeleiteten Radicalnamen sind vorschlagsweise aus Inden und dem Namen der Farbe der Verbindung geformt, Rosa, *πυῤῥός*, *πολιός* etc., z. B. Rosinden, Pyrrinden, Polinden u. s. w.

Oxyde und Sulfüre.

Indén = $C_{16}H_{10}N_2$ = *Iν*.

Indenoxydul	$\ddot{I}\nu$	Indigblau,
Indenoxyd	$\dddot{I}\nu$	Isatin.

Isatén = $C_{16}H_{12}N_2$ = *Iσ*.

Isaténoxydul	$\ddot{I}\sigma$	Reducirtes Indigblau,
Isaténsesquioxydul	$\ddot{\dot{I}}\sigma$?	Isatyd E.,
Isaténoxyd	$\dddot{I}\sigma$	Isathyde L.,
Isaténsäure	$\ddot{\dot{I}}\sigma$	Isatinsäure,
Isaténoxysulfür	$\dddot{I}\sigma + \dddot{I}\sigma$	Sulfésathyde L.,
—	$3\dddot{I}\sigma + \dddot{I}\sigma$	Sulfasathyde L.

Rosindén = $C_{32}H_{24}N_4$ = *Pσ*.

Rosindénoxyd	$\dddot{P}\sigma$	Indin.

Rubinden = $C_{32}H_{24}N_6$ = $P\beta$.

Indénsäure $\ddot{\ddot{P}}\beta$ *Acide imasatique* L.

Polindén = $C_{32}H_{22}N_6$ = $\Pi\lambda$.

Indénoxyd oder Sesquioxyd $\ddot{\Pi}\lambda$ *Imasatine* L.

Xanthindén = $C_{32}H_{26}N_4$ = $X\vartheta$.

Xanthindénoxyd $\ddot{\ddot{X}}\vartheta$ *Hydrindine* L.

Verbindungen mit Chlor und mit Säuren.

Pyrrindén = $C_{16}H_8N_2$ = $\Pi\varrho$.

Flavindén = $C_{16}H_6N_2$ = Φ.

Unterchlorigsaur. Indénsesquioxydul $\ddot{I}\nu\,\dot{C}l$ Chlorisatyd,

Chlorige Säure $I\nu\,\ddot{\dot{C}}l$ Chlorisatinsäure,

Unterchlorigsaures Pyrrindénoxydul $\ddot{\Pi}\varrho\,\dot{C}l_2$ Bichlorisatyd,

Nitersaures Pyrrindénoxydul $\ddot{\Pi}\varrho\,\ddot{\dot{N}}$ Nitrindene L.,

Pyrindénoxydul-Amid $\ddot{\Pi}\varrho\,\dot{N}H_2$ Imésatine L.,

Unterchlorigs. Pyrindénsesquioxydul $\ddot{\Pi}\varrho\,\dot{C}l$ Chlorisatin,

Pyrindén-Chlorsäure $\Pi\varrho\,\dot{C}l+\ddot{\dot{C}}l$ Bichlorisatinsäure,

Unterchlorigsaures Flavindénoxydul $\ddot{\Phi}\,\dot{C}l_2$ Bichlorisatin.

Alternative Ansichten der Chlorverbindungen.

Chlorisatin	$\dot{C}_2\dot{C}l + C_{12}H_8N_2 + 4O$,
Chlorisatinsäure	$\dot{C}_2\dot{C}l + C_{12}H_{10}N_2 + 5O$,
Bichlorisatin	$\dot{C}_2\dot{C}l_2 + C_{12}H_8N_2 + 4O$,
Bichlorisatinsäure	$\dot{C}_2\dot{C}l_2 + C_{12}H_8N_2 + 5O$,
Chlorisatyd	$\dot{C}_2\dot{C}l + C_{12}H_{10}N_2 + 4O$,
Bichlorisatyd	$\dot{C}_2\dot{C}l_2 + C_{12}H_{10}N_2 + 4O$,
Chlorindoptensäure	$\dot{C}_2\dot{C}l + \ddot{\dot{C}}$,
Chloranil	$\dot{C}_2\dot{C}l_2 + 2\dot{C}$.

Sie werden in dem Schema zwei Alternativen finden für Chlorverbindungen. Für die erste spricht die Zusammensetzung von Laurent's Nitrindin, so wie das Feuerphänomen den Zersetzungen der chlorisatinsauren und bichlorisatinen Salze, für die zweite die offenbare Zusammensetzung Chlorindoptensäure und des Chloranils, so wie die leicht erliche Bildung der Chlorisatin- und Bichlorisatinsäure. Man

hat aber keinen Grund, die eine Ansicht der andern vorzuziehen. Es ist nun meine Hoffnung, dass die Zusammensetzung der gelben und rothen Indigschwefelsäure über das wahre Verhältniss Aufschluss geben wird.

Nach Dumas's Analyse ist die Indigschwefelsäure $C_{16}H_{10}O\ddot{S}+\ddot{S}\dot{H}$, es ist H_2O herausgetreten. Eine so tiefe Veränderung in der Zusammensetzung des Indigblau's scheint mir doch eine wesentliche Veränderung in der Farbe und den übrigen Eigenschaften des Indigblau's hervorrufen zu müssen. Diess ist aber nicht der Fall. Wenn man die Säure, in Wasser aufgelöst, mit Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme sättigt, so wird sie farblos und man bekommt $C_{16}H_{10}O\ddot{S}+\ddot{S}\dot{H}$. Wollte man diese Formel folgendermaassen schreiben, nach der wahrscheinlichsten Zusammensetzungsart der Benzoëschwefelsäure $= C_{16}H_{10}O_2\ddot{S}+\ddot{S}\dot{H}$, so hat man in der durch Wasserstoffzusatz gebleichten Säure $C_{16}H_{10}O_2$, d. h. Indigblau regenerirt, und doch ist sie farblos. Diess muss doch auf etwas deuten, was uns noch nicht recht klar ist. Wäre Indigblau $= C_{16}H_8O+\dot{H}$, so wäre der Paarling in der Indigschwefelsäure eine neutrale, doch den Basen nicht, wie die Isäthionsäure, zerlegbare Verbindung des unveränderten Indigblau's mit Schwefelsäure, in welcher $\dot{H}$ durch $\ddot{S}$ ausgetauscht worden, und dann ist Alles klar. Es wäre leicht die Sache darzulegen, wenn das $\dot{H}$ in dem Indigblau sich durch andere Körper austauschen liesse, was aber nicht der Fall zu sein scheint. Nun ist aber Isatin ein höheres Oxyd des nämlichen Radicals und muss dann $C_{16}H_8O_3+\dot{H}$ sein. Dieses Oxyd verbindet sich in der Kälte mit Kali und krystallisirt. Wie ist diese Verbindung zusammengesetzt? Ist sie $\dot{K}+C_{16}H_{10}N_2O$ oder hat ein $\dot{H}$ sie verlassen und $\dot{K}+C_{16}H_8N_2O_3$ gegeben? Dieses scheint nur durch Versuche ausgemacht werden zu können *). Sie werden leicht finden, dass die Beantwortung dieser Frage nicht ohne Gewicht ist. Es würde daraus folgen, dass viele von diesen Oxyden Hydrate wären und dass die Formeln ihrer Hydrate darnach geändert werden müssten. Bei der Bildung

*) Es ist mir nicht gelungen, die Verbindung von Isatin mit Kali krystallisirt zu erhalten. Die rothe Lösung geht immer sehr bald in isatinsaures Kali über. W.

der Isatinsäure z. B. würden 2 At. Ḣ statt eines einzigen das Indenoxyd, welches dann $C_{16}H_8O_3 + \dot{H}$ sein müsste, in Säure verwandeln, welche dann das Radical $C_{16}H_{12}N_2$ bekommt, indem das Isatén $C_{16}H_{10}N_2$ sein muss. Ich habe diese Umstände in dem Jahresberichte als Wahrscheinlichkeiten angedeutet.

XXIV.

Ueber einige neue Verbindungen aus der Reihe des Indigo.

Von

LAURENT.

(Compt. rend. Mars 1842. p. 490.)

Wenn man einen Strom von schwefliger Säure über Isatin streichen lässt, findet keine Reaction statt, aber verbindet man vorher das Isatin mit Kali, oder vielmehr wenn man es vorher mit zweifach-schwefligsaurem Kali behandelt, erhält man ein schönes krystallisirtes Salz, *isatoschwefligsaures Kali (isatosulfite de potasse)*, woran ich einen neuen Krystalltypus wahrgenommen habe.

Seine Zusammensetzung kann man durch folgende Formel darstellen:

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + 2SO_2 + KO + 5aq,$$

d. h. es besteht aus Isatin, schwefliger Säure und Kali, es ist isomerisch mit dem indigschwefelsauren Kali, aber es besitzt durchaus verschiedene Eigenschaften.

Unter dem Einflusse von Säuren liefert es einen Niederschlag von Isatin und entwickelt schweflige Säure. Mit Chlor verwandelt es sich in Isatin oder Chlorisatinase (Chlorisatin) und schweflige Säure. In eine Auflösung von salpetersaurem Silber geschüttet, bildet es einen Niederschlag, der ein Gemenge von Isatin und schwefligsaurem Silber ist; aber wenn man eine ammoniakalische Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd anwendet, erhält man einen schön carminrothen Niederschlag, dessen Zusammensetzung durch 1 Aeq. schwefligsauren Silbers plus einem Aeq. Isatin dargestellt werden kann:

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + SO_2 + AgO.$$

Durch Chlorwasserstoffsäure verwandelt es sich in Isatin, schweflige Säure und Chlorsilber.

Wenn man in eine kochende Auflösung von Isatin schwefligsaures Silberoxyd und einige Tropfen Ammoniak schüttet, so verschwindet das Silbersalz und macht einem carminrothen Niederschlage Platz, dessen Zusammensetzung durch 1 Aeq. Isatin und 1 Aeq. Silberoxyd dargestellt wird:

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + AgO.$$

Das doppelt-schwefligsaure Ammoniak löst Isatin auf und giebt ein krystallisirtes Salz, dessen Formel ist:

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + 2SO_2 + H_8N_2O.$$

Mit den Silbersalzen und verschiedenen Reagentien zeigt es nicht immer dieselben Einwirkungen wie das Kalisalz.

Das Chlorisatin und das doppelt-schwefligsaure Kali bilden ein Salz, dessen Zusammensetzung der des isatoschwefligsauren Kali's entspricht. Seine Formel ist:

$$C_{16}H_8Cl_2N_2O_4 + 2SO_2 + KO.$$

Chlorisatinese (Bichlorisatin) und doppelt-schwefligsaures Kali oder auch Chlorisatineskali und Kali geben eine analoge Verbindung:

$$C_{16}H_6Cl_4N_2O_4 + 2SO_2 + KO.$$

Bromisatinese (Bibromisatin) auf gleiche Weise:

$$C_{16}H_6Br_4N_2O_4 + 2SO_2 + KO.$$

Das neutrale schwefligsaure Natron löst Isatin auf, während das gleiche Kalisalz ohne Einwirkung ist.

Das neutrale phosphorigsaure Natron löst in gleicher Weise Isatin auf.

Alle durch schweflige Säure gebildeten Verbindungen beweisen auf's Klarste, dass die Ansichten, die ich über die Rolle ausgesprochen habe, welche Chlor, Brom u. s. w. bei den Substitutionen spielen, richtig sind, und dass die Molecülarzusammensetzung der gechlorten, gebromten u. s. w. Körper dieselbe ist wie die derer, von denen sie herstammen.

Das Isatin, Chlorisatin und Bichlorisatin verhalten sich mit allen Reagentien durchaus auf dieselbe Weise; dasselbe findet bei allen anderen Verbindungen statt, welche sie liefern, wenn keine äquivalente Substitution stattfindet. Eben so gleichen sich Isatyd, Chlorisatyd, Chlorisatydese (Bichlorisatyd) u. s. w. so genau wie die obigen.

Sulfésatyd $C_{16}H_{12}N_2O_2S_2$, mit doppelt-schwefligsaurem Ammoniak zusammengebracht, verhält sich anders als Isatin, weil die Molecülärbeschaffenheit nicht dieselbe ist; es besteht nämlich aus Isatin und Wasserstoff, ohne einen äquivalenten Verlust. Man erhält verschiedene Producte, bisweilen etwas Indin, und einen Körper, den ich *Isatan* genannt habe, und stets eine Menge eines neuen, schön krystallisirten Salzes, des sulfisatinigsauren Ammoniaks, dessen Zusammensetzung durch Isatan und doppelt-schwefligsaures Ammoniak dargestellt werden kann:

$$C_{16}H_{12}N_2O_3 + 2SO_2 + H_8N_2O + 2aq.$$

Dieses Salz verhält sich zu den Reagentien anders als das isatoschwefligsaure Kali. So entwickelt es z. B. keine schweflige Säure, wenn man Salzsäure darauf giesst; Chlor giebt auch keine schweflige Säure.

Es scheint, dass man die sulfisatanige Säure erhalten kann, wenn man das Ammoniaksalz mit Platinchlorür behandelt. Die Zusammensetzung dieser Säure ist sehr nahe der Formel:

$$C_{16}H_{12}N_2O_3 + 2SO_2 + 2H_2O.$$

Man könnte sie auch darstellen als Unterschwefelsäure plus Indin:

$$C_{16}H_{12}N_2O_2 + S_2O_5 + 2H_2O.$$

Das Isatan, welches ein weisses krystallinisches Pulver bildet, findet sich gewöhnlich vermengt mit dem sulfisatanigsauren Kali. Seine Formel ist:

$$C_{16}H_{12}N_2O_3.$$

Das Indin und Nitrindin, das Isatyd und Chlorisatydase scheinen Salze zu bilden, die den vorher genannten ähnlich sind, indem sie sich mit doppelt-schwefligsaurem Ammoniak verbinden; aber die geringe Menge dieser Stoffe, die ich zu meiner Disposition hatte, erlaubte mir nicht, diese Untersuchungen weiter zu verfolgen.

XXV.

Erwiederung auf Herrn Poggendorff's literarische Vertheidigung.

Vom

Prof. G. SUCKOW in Jena.

Die auf Verbesserung der volta'schen Säule sich beziehende Entdeckung des Hrn. M. Roberts kündigte Hr. Poggendorff in den von ihm herausgegebenen *Annalen der Physik (1840. No. 3. S. 532)* mit folgenden Worten an *): „Hr. Martyn J. Roberts hat die für die Praxis wichtige Entdeckung gemacht, dass Zink, combinirt mit *Eisen*, in verdünnter Schwefelsäure einen weit (bei seinen Versuchen viermal) kräftigern Strom liefert, als unter gleichen Umständen eine Combination von Zink und Kupfer. — Ich habe diese auffallende, obwohl durch Schwäche des Uebergangswiderstandes beim Eisen erklärliche Thatsache vollkommen bestätigt gefunden. Sowohl in Schwefelsäure, als Salpetersäure, als Kochsalzlösung war der Strom von *Zink-Eisen* selbst nach Einschaltung eines beträchtlichen Widerstandes bedeutend stärker, als der von Zink combinirt mit *Kupfer*, *Silber* oder *Platin*, doch schwächer als der der Daniell'schen Kette. Man kann also in allen gewöhnlichen Batterien das Kupfer mit *grossem Vortheil* durch *Eisen* ersetzen. Nächstens mehr hierüber.“ P.

Da also Hr. Poggendorff in dieser Ankündigung mehrere Worte, und zwar Eisen so wie Zink-Eisen cursiv drucken liess, so ergab sich, dass auf diesen Worten der Accent für die Erfindung lag, wofür auch die Schlussworte des Hrn. Poggendorff selbst sprechen: „Man kann also in allen gewöhnlichen Batterien das Kupfer mit *grossem Vortheil* durch *Eisen* ersetzen.“

Da mir aber vom sel. Prof. Göttling theils aus der *Jena'schen allgem. Literatur-Zeitung*, theils auch aus Gilbert's *Annalen der Physik* vom Jahre 1808 bekannt war, dass er

*) Ich bitte die Leser, den Umstand nicht unbeachtet zu lassen, dass Hr. Poggendorff in jener Anzeige einige Worte durch cursive Schrift auszeichnete, welche auch hier mit solcher Schrift markirt worden sind. S.

auch schon vor 33 Jahren mit grossem Vortheile in der volta'schen Batterie das Kupfer durch Eisen ersetzt und Salmiakauflösung in derselben Weise effectvoll angewandt hatte, als Hr. Poggendorff von der verdünnten Schwefelsäure, so wie von der der Salmiaklösung so ganz analogen Kochsalzlösung erzählt, so hielt ich es für zweckmässig (oder, wie Hr. Poggendorff sich ausdrückt: ich fühlte mich berufen), Göttling's Recht der Priorität geltend zu machen, und liess im Doppelhefte No. 23 und 24 dies. Journals vom Jahre 1841 eine hierauf bezügliche physikalisch-historische Berichtigung abdrucken.

Dagegen sehe ich aus dem so eben mir zugekommenen 9. Hefte der Poggendorff'schen *Annalen, 1842*, dass Hr. Poggendorff gegen meine Berichtigung Einwendungen zu machen versucht hat, und zwar nach einer Methode, welche wohl nicht zu billigen sein dürfte.

Um sich nämlich aus der Verlegenheit zu retten, in welche er entweder aus früherer Unkenntniss oder gefliessentlich begangener Vernachlässigung der Göttling'schen Erfindung gerathen war, erzählt Hr. Poggendorff jetzt nur *fragmentarisch* den Hergang der Sache; er scheut sich nicht, bei dieser Wiedererzählung theils die in seiner frühern Anzeige cursiv gedruckten Worte, auf welchen also für die Bezeichnung der Erfindung ein Accent lag, nur in gewöhnlicher Weise abdrucken zu lassen, theils den frühern Zusatz, in welchem er geltend machte, dass in Salpetersäure und Kochsalzlösung der Strom von Zink-Eisen eben so bedeutend sei, als in verdünnter Schwefelsäure, und dass Kupfer mit *grossem Vortheile* durch *Eisen* ersetzt werden könne, gänzlich wegzulassen; er findet kein Bedenken, auf einmal zu behaupten, die Zink-Eisenkette sei auch als eine schon vor dem Jahre 1808 angewandte bekannt gewesen und das Wesentliche der neuen Roberts'schen Erfindung bestehe überhaupt nicht in der Anwendung des Eisens zur Verbesserung der volta'schen Kette, sondern sie bestehe ausschliesslich im Gebrauche der verdünnten Schwefelsäure zu dieser Kette *). Es dreht sich also nunmehr die ganze Contro-

*) Die dahin bezüglichen Worte des Hrn. Poggendorff lauten nämlich, wie folgt: „Indess, wenn auch der sel. Göttling im Jahre 1808 aus Zink und Eisen eine Säule erbaute, was hätte diess mit

verse zunächst um die verdünnte Schwefelsäure. Dass aber die frühere Angabe des Hrn. Poggendorff nicht die Anwendung der verdünnten Schwefelsäure als das Verdienstliche der Roberts'schen Erfindung geltend machte, diess geht schon aus den Umständen hervor:

1) dass der frühere Zusatz des Hrn. Poggendorff nicht dahin lautet, dass die verdünnte Schwefelsäure, sondern dass das *Eisen* mit grossem Vortheile zur Verbesserung der voltaischen Säule könne angewandt werden;

2) dass *nicht* die Worte: „verdünnte Schwefelsäure", sondern nur die Worte „*Eisen*" und „*Zink-Eisen*" durch cursive Schrift ausgezeichnet waren;

3) dass die verdünnte Schwefelsäure nach Hrn. Poggendorff's eigener Angabe zur Erregung eines eben so starken Stromes auch ersetzt werden kann durch die von ihm hierauf geprüfte Kochsalzlösung.

Ist nun aber hierbei die Kochsalzlösung identisch mit verdünnter Schwefelsäure, so ist es auch die der Kochsalzlösung so ganz analoge, schon vom sel. Prof. Göttling mit gutem Erfolge adhibirte Salmiaklösung, und es verliert die angewandte verdünnte Schwefelsäure alle alleinige Beziehung zu dem vermeintlichen Verdienste.

Um nun endlich noch einen Blick auf des sel. Prof. Göttling Verdienst um die Art und Weise der Construction der Zink-Eisenkette zu werfen, so können wir die Versicherung aussprechen, dass sich im Nachlasse des sel. Göttling noch eine Menge Eisenplatten vorfinden, *welche nur auf der einen Seite verzinkt* sind. Wenn also Hr. Poggendorff die Erzählung von dergleichen Zink-Eisenplatten nur einer gutmüthigen Conjectur Gilbert's, nicht aber einer Erfindung des sel. Prof. Göttling zuschreibt, so kann er sich nun überzeugen, dass sein würdiger Vorgänger Gilbert nicht allein richtig conjecturirt, sondern auch der *Wahrheit gemäss referirt* hatte.

Hrn. Roberts's Entdeckung zu schaffen? Für Hrn. Roberts wurde blos die Beobachtung geltend gemacht, dass der Strom einer mit Schwefelsäure geladenen Zink-Eisenkette bedeutend stärker sei, als der einer ähnlichen Zink-Kupferkette; darüber findet sich bei Göttling nichts." S.

XXVI.

Ueber das überchlorsaure Aethyloxyd.

Von

CLARK HARE und MARTIN H. BOYLE.

(Lond., Edinb. and Dublin phil. Mag. Nov. 1841. p. 370.)

Die energischen Verwandtschaften der Ueberchlorsäure und ihre Stabilität, in Vergleich mit den anderen Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff, brachten uns auf den Gedanken, dass sich diese Säure mit der Substanz verbinden könnte, welche die Rolle einer Basis in derjenigen Classe von organischen Salzen spielt, welche im Allgemeinen mit dem Namen der zusammengesetzten Aetherarten und Aethersäuren bezeichnet werden und für welche Berzelius in Folge seiner theoretischen Ansichten den Namen Aethyloxyd angenommen hat. Es wurde daher eine concentrirte Auflösung von überchlorsaurem Baryt und ätherschwefelsaurem Baryt in äquivalenten Mengen der Destillation unterworfen. Der ätherschwefelsaure Baryt kann als ein Doppelsalz von schwefelsaurem Baryt und von schwefelsaurem Aethyloxyd betrachtet werden, und wir vermutheten, dass bei Anwendung von Hitze eine doppelte Zersetzung zwischen dem letztern und dem überchlorsauren Baryt stattfinden würde. So lange die Salze aufgelöst blieben, erfolgte keine Reaction, sobald sie aber durch Abdestilliren des Wassers fest wurden, so trat eine gegenseitige Zersetzung ein und eine süsse ätherische Flüssigkeit destillirte in den Recipienten über. Diese Flüssigkeit ist das überchlorsaure Aethyloxyd.

Da diese Substanz äusserst leicht explodirt, so ist es nöthig, um sie mit Sicherheit zu bereiten, die Operation blos mit geringen Mengen vorzunehmen. Wir gebrauchten von 70—90 Gran krystallisirten schwefelweinsauren Baryt, nebst einer äquivalenten Menge von überchlorsaurem Baryt *), aber wir em-

*) Der Barytgehalt des überchlorsauren Salzes sollte durch Versuche bestimmt werden, da es Wasser mit grosser Hartnäckigkeit zurückhält. Ich will hierbei noch erwähnen, dass statt des überchlorsauren Baryts das überchlorsaure Kali nicht gebraucht werden kann, da der schwefelweinsaure Baryt ohne alle Reaction auf das Kalisalz zersetzt wird. Eben so wenig gelang es uns, den Aether durch Destillation von überchlorsaurem Baryt und concentrirter Schwefelweinsäure zu erhalten.

pfehlen, besonders beim ersten Versuche, den man damit stellt, die Anwendung weit geringerer Mengen. Die Salze sen in einem Mörser innig mit einander gemengt und in kleine Retorte gebracht werden, welche mit einem Eis e tenden Kühlapparate und einem gleichfalls kühl gehaltene cipienten in Verbindung steht. Die Retorte muss in einen bade erhitzt werden, worin, um seine Temperatur zu k ein Thermometer aufgehängt ist. Ein hölzerner Schirm, cher dicke Glasfenster in solchen Zwischenräumen enthält sich die verschiedenen Theile des Apparates völlig übe lassen, muss davor gestellt, es müssen Schnuren um den geschlungen und an eine auf einem Zapfen sich drehende stange befestigt werden, worauf eine Argand'sche Lam festigt ist, durch welche das Oelbad erhitzt wird, so das die Flamme der Lampe von dem Apparate entfernen od ter ihn bringen kann, je nach dem Thermometerstande, die Person des Operirenden der Gefahr auszusetzen. W Hitze 212° F. erreicht hat, unter welcher Temperatur die wandten Salze nicht auf einander reagiren, muss man si allmählig steigern und die Destillation unter 340° F. beer Unter diesen Umständen ist nur wenig Gefahr von der zu besorgen. Der in dem Recipienten befindliche Aethe muss mit der grössten Behutsamkeit behandelt werden, bei uns explodirte, wenn wir ihn vermittelst einer Pipet der darüber befindlichen Wasserschicht befreien wollten. E daher dieses Wasser durch vorsichtigen Gebrauch von S Löschpapier entfernt werden, welche an den Enden ange tet sind und in die als Recipienten dienende Röhre hineing werden.

Um die mit der Handhabung des Aethers in seinem Zustande verbundene Gefahr zu vermeiden, muss man starken Alkohol leiten, da er in Alkohol aufgelöst nicht dirt. Wird der Versuch mit 70 Gran schwefelsaurem angestellt, so sind 1—2 Drachmen absoluter Alkohol da reichend. Durch Zusetzen eines gleichen Volumens Wass man nachher den Aether in geringen Mengen, um ihn tersuchen, aus der Auflösung abscheiden. Man erleid in diesem Falle einen Verlust an Aether durch den zer den Einfluss des angewandten Wassers.

Das auf diese Weise erhaltene überchlorsaure Aethyloxyd ist eine durchsichtige farblose Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen, obwohl angenehmen Geruch und einen sehr süssen Geschmack besitzt, der später einen beissenden Eindruck auf der Zunge zurücklässt, ähnlich dem des Zimmtöles. Es ist schwerer als Wasser, in dem es mit Schnelligkeit untersinkt. Es explodirt beim Erhitzen, bei Reibung oder Erschütterung und zuweilen, ohne dass sich eine Ursache dafür anführen lässt. Seine explodirenden Eigenschaften können mit geringer Gefahr dargelegt werden, wenn man eine geringe Menge seiner weingeistigen Auflösung in eine kleine Porcellanschale bringt und ein gleiches Volumen Wasser zusetzt. Der Aether sammelt sich in einem Tropfen am Boden und kann nachher durch Abziehen des grössern Theils des Wassers und indem man das übrige auf ein an einem Drahte befestigtes angefeuchtetes Filter bringt, abgeschieden werden. Nach Entfernung des Wassers kann man den auf dem Filter zurückbleibenden Aethertropfen entweder durch Annäherung an einen glühenden Körper oder durch den Schlag eines Hammers explodiren lassen. Wir haben alle Ursache, zu glauben, dass es hinsichtlich der Heftigkeit, womit es explodirt, von keiner in der Chemie bekannten Substanz übertroffen wird. Beim Explodiren des kleinsten Tropfens zerbricht eine offene Porcellanschale in Stücke und bei einer grössern Menge zerfällt sie in Pulver. Wegen der Kraft, mit der die kleinen Stücke eines Gefässes, worin es explodirt, herumgeschleudert werden, muss der Operirende Handschuhe tragen und vor dem Gesicht eine Maske haben, die an den für die Augen bestimmten Oeffnungen mit dicken Glasplatten versehen ist, und bei diesen Manipulationen einen beweglichen hölzernen Schirm gebrauchen *).

So wie die anderen Aetherarten ist das überchlorsaure Aethyloxyd in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol, und seine Auflösung in dem letztern verbrennt bei hinreichender Verdünnung, ohne zu explodiren. Es kann einige Zeit aufbewahrt

*) Da wir bei mehreren Gelegenheiten durch die unerwartete Explosion dieser Substanz uns Schaden zugefügt haben, so empfehlen wir den Operirenden, die oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln ja nicht zu vernachlässigen.

werden, ohne sich zu verändern, selbst wenn es mit Wa in Berührung ist. Aber das Zusetzen dieser Flüssigkeit, w sie angewandt wird, um es aus seiner weingeistigen Au sung zu fällen, bewirkt eine theilweise Zersetzung desse Kali, in Alkohol aufgelöst und zu der weingeistigen A sung zugesetzt, erzeugt sogleich einen reichlichen Niederse von überchlorsaurem Kali, und wenn es in hinreichender Me zugesetzt wird, so zersetzt es den Aether völlig. Es w daher unmöglich sein, entweder ätherüberchlorsaure Salze Aetherüberchlorsäure zu bilden.

Wir unterwarfen das überchlorsaure Aethyloxyd der des siedenden Wassers, wobei Explosion oder Aufwallen er

Wir bemerken hierbei noch, dass diess der erste A ist, welcher sich durch die Verbindung einer mehr als Sauerstoff enthaltenden unorganischen Säure mit dem Ae oxyd bildet, dass das Chlor und der Sauerstoff in der g Verbindung gerade hinreichen, um Chlorwasserstoffsäure, W ser und Kohlenoxyd mit dem Wasserstoffe und Kohlenstoff bilden.

Das Dasein einer Verbindung des Aethyloxyds mit 7 At. Sauerstoff enthaltenden Säure veranlasste uns zu Versuche, diese Basis nach demselben Verfahren mit Salp säure zu verbinden. Wir unterwarfen daher ein Gemenge schwefelweinsaurem Baryt und salpetersaurem Baryt der ob gegebenen Behandlung. Die Reaction ist aber, selbst wen mit der möglichst grössten Sorgfalt geleitet wird, zerset und es werden Salpeteräther und gasartige Substanzen als Ha produote erhalten. Auch gelang es uns eben so wenig, sch ligsauren oder unterschwefelsauren Aether auf dieselbe W zu erhalten.

XXVII.

Ueber eine neue Verbindung von Chlor und Cyan.

Von

JACOB STENHOUSE.

(*Lond., Edinb. and Dublin phil. Mag. Jan. 1841. p. 29.*)

Diese einigermaassen merkwürdige Verbindung kann nach vierlei Verfahrungsarten erhalten werden, welche ich beide hier angeben will. Zuerst erhielt ich sie durch Zersetzung der weingeistigen Auflösung des Quecksilbercyanids vermittelst trocknen Chlorgases. Man verfährt hierbei auf folgende Weise: 4 oder 5 Unzen von Quecksilbercyanid werden fein pulvert, in eine tubulirte Retorte gebracht und ein gleiches Gewicht von starkem Alkohol darüber gegossen. Es ist gut, das Gemenge einige Zeit zu schütteln und selbst ein wenig zu erwärmen, um den Alkohol mit dem Salze völlig zu sättigen. Die Retorte muss alsdann so kühl als möglich gehalten werden, indem man sie in ein Gefäss mit kaltem Wasser stellt und einen reichlichen Strom von kaltem Wasser während des ganzen Processes darauf leitet. Das in die Auflösung des Quecksilbercyanids hineinzubringende Chlor muss getrocknet werden, indem es durch ein Schwefelsäure enthaltendes, dazwischen befindliches Gefäss geleitet wird. Es kann alsdann in die Auflösung vermittelst einer durch den Tubulus der Retorte gehenden und fast bis auf den Boden reichenden Röhre geleitet werden. Der Chlorstrom muss sehr langsam durch die Flüssigkeit gehen. Wird diess nicht beobachtet, so steigt die Temperatur zu hoch und das gasförmige Cyanchlorid entweicht so schnell als es sich bildet, statt von dem Alkohol absorbirt zu werden, und die Menge der Verbindung, die man erhält, ist äusserst gering, wenn ihre Bildung nicht ganz verhindert wird. Ist im Letztere der Fall, so ist schwerer Salzäther fast das einzige Product, aber bei sorgfältiger Kühlung und vorsichtiger Entwickelung des Chlors kann dieses Resultat leicht verhindert werden.

Wenn der Chlorstrom einige Zeit hindurchgeleitet worden ist, zeigt sich eine sehr reichliche Menge von Krystallen in der Retorte unter einem heftigen Aufbrausen. Diese Krystalle sind Salmiak, dessen Menge, wenn nicht viel Alkohol in der Retorte sich befindet, so gross ist, dass sich das Ganze in eine

feste Masse verwandelt. Wenn man fortfährt, Chlorgas durch die Flüssigkeit zu leiten, nachdem die Salmiakkrystalle erschienen sind, so bildet sich eine reichliche Menge von schwerem Salzäther, welcher sich an die Chlorcyanverbindung fest anhängt, wovon sie durch wiederholtes Auflösen in heissem Alkohol und Fällen durch Wasser abgeschieden werden kann. Wenn eine Spur von diesem Aether an den Krystallen hängen bleibt, so wird ihnen dadurch ein eigenthümlicher Geruch und ein fettiges Anfühlen mitgetheilt und ihr Schmelzpunct wird beträchtlich geringer.

Wenn die weingeistige Auflösung alsdann mit Wasser behandelt wird, so löst sich der Salmiak auf und die Cyanverbindung fällt in reichlicher Menge in langen silberweissen Nadeln nieder. Geschieht diess mit heissem Wasser, so bilden sich die Krystalle langsamer und werden daher grösser und schöner. Hat die Flüssigkeit einige Zeit gestanden, so müssen die Krystalle gesammelt und auf einem Filter mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen werden, bis jede Spur von Säure entfernt ist. Sie ist alsdann ganz rein. Das in der Auflösung nach dem Krystallisiren der Cyanverbindung zurückbleibende Salz ist nicht Aetzsublimat, wie man erwarten sollte, sondern die Verbindung von Quecksilberchlorid und Salmiak, welche gewöhnlich unter dem Namen *Alembrothsalz* bekannt ist. Es ist weit löslicher als das Aetzsublimat.

Ich werde jetzt die zweite Verfahrungsart, welche weit weniger kostspielig ist, angeben.

Starke Cyanwasserstoffsäure wird zuerst auf die gewöhnliche Weise aus Schwefelsäure und Cyankalium bereitet. Sie muss alsdann wieder destillirt und in dem dazu zu verwendenden Alkohol condensirt werden, bis der letztere mit der Säure gesättigt ist. Im Uebrigen wird gerade so wie im ersten Falle verfahren, und man muss die zu schnelle Entwickelung von Chlor oder das Erhitzen der Auflösung völlig vermeiden. Das Chlor wird so lange durch die Flüssigkeit geleitet, bis die Salmiakkrystalle sich zu bilden anfangen, welches wegen des Entweichens von Kohlensäure, wie ich zuvor erwähnt habe, mit einem heftigen Aufbrausen begleitet ist.

Die Ursache dieser Erscheinungen ist die Zersetzung des Cyanchlorids, indem sich seine Bestandtheile mit den Elementen

en 4 Aeq. Wasser verbinden und Salmiak und Kohlensäure lden, wie sich leicht aus folgender Darstellung ersehen lässt:

$$Cl_2 N_2 C_2$$
$$H_8 \quad O_4,$$

der: $C_2N_2Cl_2 + H_8O_4 = C_2O_4 + N_2H_8Cl_2$.

Eigenschaften der Verbindung.

Die Verbindung krystallisirt in langen weichen, völlig weissen Nadeln von reinem Silberglanze. Sie haben viele Aehnlichkeit mit dem schwefelsauren Chinin. Sie ist neutral gegen Reactionspapier, geschmacklos und geruchlos, schmilzt bei 140° C., bei welcher Hitze sie zum Theil sublimirt wird. Beim Erhitzen bis zu 160° C. wird sie zersetzt und giebt einen Geruch von sich, der mit dem des Benzoëäthers Aehnlichkeit hat. Sie brennt leicht mit einer grossen gelben Flamme, die der des Alkohols gleicht und keinen Rauch von sich giebt. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, aber so sehr in siedendem, dass sie sich nach dem Abkühlen der Flüssigkeit in Krystallen absetzt. In Alkohol und Aether ist sie sehr löslich, sie kann aber aus beiden Auflösungsmitteln durch Wasser gefällt werden. Nach Abdampfung derselben setzt sie sich in Krystallen ab.

Beim Erhitzen mit einer wässrigen Auflösung von Kali zersetzt sie sich unter Entwickelung von Ammoniak, und die Auflösung nimmt eine dunkelbraune Farbe an. Beim Auflösen in Ammoniakflüssigkeit in der Kälte findet keine Reaction statt, sie löst sich aber bei Anwendung von Hitze auf und setzt sich nach dem Abkühlen der Flüssigkeit unverändert ab. Schwefelsäure löst sie bei einer geringen Wärme sehr leicht auf. Sie wird durchaus nicht schwarz; bei dem Abkühlen der Flüssigkeit fällt die Verbindung nicht nieder, wird aber durch Wasser in einem dem Anscheine nach unveränderten Zustande gefällt.

Die auf die gewöhnliche Weise ausgeführten Analysen gaben folgende Resultate:

1) 0,7902 gaben 1,022 Kohlensäure und 0,360 Wasser;
2) 0,505 gaben 0,658 Kohlensäure und 0,227 Wasser.

1) 0,7925 gaben bei der Zersetzung in der Rothglühhitze durch gebrannten Kalk 0,833 Silberchlorid = 25,930 p.C. Chlor;
2) 0,5245 gaben 0,555 Silberchlorid = 26,10 p.C. Chlor.

Der Stickstoff wurde qualitativ bestimmt. Die Kohlensäure verhielt sich zum Stickstoff dem Volumen nach wie 8:1, den Atomen nach wie 8:2.

Diess giebt folgende Resultate:

	I.	II.
Kohlenstoff	35,760	36,02
Wasserstoff	5,038	4,99
Stickstoff	10,350	10,43
Chlor	25,930	26,10
Sauerstoff	22,922	22,46
	100,000	100,00.

Theoretische Zusammensetzung:

		In 100 Th.
16 At. Kohlenstoff	1222,96	35,60
28 — Wasserstoff	174,71	5,08
4 — Stickstoff	354,08	10,30
4 — Chlor	885,30	25,75
8 — Sauerstoff	800,00	23,27
	3437,05	100,00.

Prof. Liebig hat aus dieser Formel dargethan, dass sie als eine Verbindung von 3 At. Aldehyd, 2 At. Chlorcyan und 5 At. Wasser folgendermaassen betrachtet werden kann:

3 At. Aldehyd	=	$C_{12}H_{18}O_3$
2 — Cyanchlorid	=	$C_4 \quad N_4Cl_4$
5 — Wasser	=	$H_{10}O_5$
1 — der Verbindung	=	$C_{16}H_{28}O_8N_4Cl_4$.

XXVIII.

Ueber die Wirkung des Bleisuperoxyds auf Zimmtsäure und Salicin.

Von

JOHANN STENHOUSE.

(Lond., Edinb. and Dublin phil. Mag. July 1841. p. 38.)

Bekanntlich bildet sich beim Digeriren der Zimmtsäure mit Salpetersäure Bittermandelöl, das sich leicht an seinem Geruche erkennen lässt, und die Zimmtsäure verwandelt sich in Benzoë-

ure. Wird jedoch starke Salpetersäure angewandt und das gerinen lange fortgesetzt, so wird die Benzoësäure noch weir in die Nitrobenzinsäure von Mulder verwandelt. Ich verchte, ob Bleisuperoxyd auch die Wirkung haben würde, Zimmture in Benzoësäure zu verwandeln. Beim Kochen einer Aufsung von Zimmtsäure zeigte sich sogleich ein Geruch nach ittermandelöl, und das Bleisuperoxyd hatte eine helle Ocherrbe angenommen. Diese Farbenveränderung rührte von der eduction des Bleisuperoxyds zu Bleioxyd her. Um zu bestimen, mit welcher Säure sich das Blei verbunden hatte, wurde s Salz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die auf sse Weise in Freiheit gesetzte organische Säure wurde durch iederholte Krystallisationen gereinigt. Sie hatte alle äusserhen Charaktere der Benzoësäure. Folgendes waren die Reltate ihrer Analyse:

1) 0,2879 Gr. Substanz gaben 0,725 Kohlensäure und 1320 Wasser;

2) 0,2885 Gr. Substanz gaben 0,7295 Kohlensäure und 129 Wasser.

	I.	II.	Ber.
C	= 69,62	69,91	69,27
H	= 5,07	5,00	4,84
O	= 25,31	25,09	25,89
	100,00	100,00.	

Diese kommen den berechneten Zahlen für die wasserhalge Benzoësäure sehr nahe, wofür die Formel ist:

C_{14} = 69,27 p.C.
H_{12} = 4,84 —
O_4 = 25,89 —

Der geringe Ueberschuss von Kohlenstoff rührt wahrscheinh davon her, dass ein wenig Zimmtsäure der Zersetzung tgangen ist.

Das Bleisuperoxyd ist daher eine bessere Probe für Zimmture als Salpetersäure, da keine Dämpfe sich erzeugen, wie der Fall ist, wenn Salpetersäure angewandt wird, um den eruch des Bittermandelöles zu verbergen, dessen Geschmack h bei der Flüssigkeit leicht erkennen lässt.

Auch unterchlorigsaurer Kalk wandelt Zimmtsäure in Benoësäure um, aber die sich alsdann bildende ölige Flüssigkeit

ist nicht Bittermandelöl, da ihr Geschmack und Geruch ganz verschieden und weit aromatischer sind. Jedoch verhinderte mich unglücklicher Weise die äusserst geringe Menge, in der ich dieselbe erhielt, sie zu untersuchen. Die von mir behandelte Zimmtsäure wurde durch Kochen des Perubalsams mit einer Auflösung von Kali erhalten, wodurch diese Säure am wohlfeilsten erhalten wird.

Wirkung des Bleisuperoxyds auf Salicin.

Wenn eine Auflösung von Salicin mit einer Menge von Bleioxyd gekocht wurde, so nahm das Bleisuperoxyd allmälig eine hellbraune Farbe an. Das Ganze wurde alsdann auf ein Filter gebracht und die durchlaufende klare Flüssigkeit hatte einen bittern und zugleich auch einen süsslichen Geschmack, welcher an den des Salicins und der löslichen Bleisalze erinnert. Ein Theil der Flüssigkeit wurde in eine Retorte gebracht und ein wenig Schwefelsäure zugesetzt. Diess bewirkte einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, und es erschien die rothfarbige Substanz, das *Rutilin*, welches sich bei der Wirkung der Schwefelsäure auf Salicin immer bildet. Bei Anwendung einer gelinden Wärme war die in den Recipienten übergehende Flüssigkeit stark sauer, und beim Erhitzen mit einigen Tropfen von salpetersaurem Silberoxyd wurde das Silberoxyd reducirt, woraus sich die Anwesenheit von Ameisensäure ergab. Nachdem der andere Theil der Flüssigkeit einige Zeit gestanden hatte, wurde er trübe und setzte eine geringe Menge eines flockigen Niederschlages ab. Nach Zusetzen einiger Tropfen Ammoniak fiel jedoch ein sehr voluminöser Niederschlag nieder, welcher in Essigsäure und Kalilösung löslich war. Er bestand aus der von Piria entdeckten und analysirten Verbindung von Blei und Salicin. Nachdem sie mit einem Strome von Schwefelwasserstoff so lange behandelt worden war bis alles Blei niederfiel, und nachdem das auf diese Weise in Freiheit gesetzte Salicin durch zwei oder drei Krystallisationen gereinigt worden war, fand ich, dass das Salicin keine Veränderung erlitten hatte. Bei der Analyse gaben:

1) 0,3247 Gr. Substanz 0,65 Kohlensäure und 0,1865 Wasser.

Die Formel für das Salicin ist $C_{42}H_{58}O_{22}$:

		Ber.
C = 55,35 p.C.	C_{42} =	55,69
H = 6,38 —	H_{58} =	6,26
O = 38,27 —	O_{22} =	38,05
100,00 p.C.		100,00.

Es ergiebt sich daher, dass bei der Behandlung des Salicins mit Bleisuperoxyd ameisensaures Bleioxyd und Salicin die Resultate sind.

Salicon. Wenn Salicin mit der Hälfte seines Gewichtes von gebranntem Kalk innig gemengt und der trocknen Destillation unterworfen wird, so gehen eine Menge von einem schweren röthlichen Oele und etwas Wasser in den Recipienten über, während kohlensaurer Kalk, mit Kohle gemengt, in der Retorte zurückbleibt. Das Oel hat einen sehr stechenden Geschmack und einen empyreumatischen Geruch, der einige Aehnlichkeit mit dem des Kreosots hat. Es wurde farblos gemacht durch eine oder zwei Rectificationen, welche ihm grösstentheils seinen empyreumatischen Geruch entzogen. Alkalien hatten in der Kälte keine Wirkung darauf, aber bei Anwendung von Wärme verwandelte sich das Oel in eine dunkle harzige Masse. Salpetersäure griff es heftig an, selbst in der Kälte, unter Entwickelung von Stickstoffoxyd. Durch Schwefelsäure wurde es in der Kälte geröthet, nahm bei Anwendung von Wärme eine schwarze Farbe an und gab schweflige Säure aus. Jod wurde sehr leicht dadurch aufgelöst, aber ohne Explosion, selbst bei Anwendung von Wärme. Beim Rectificiren wurden die ersten und letzten Portionen des Oeles bei Seite gesetzt. Die mittlere Portion hatte ein spec. Gew. von 1,0219. Es begann bei 260° F. zu sieden, aber der Siedepunct stieg allmählig bis 272° F. Einige Tage über geschmolzenem Chlorcalcium gelassen, wurde es wasserfrei. Bei der Analyse gaben:

1) 0,308 Gr. Substanz 0,842 Kohlensäure und 0,214 Wasser,
2) 0,3085 — — 0,849 — — 0,206 —
3) 0,326 — — 0,886 — — 0,228 —

	I.	II.	III.
C =	75,59	76,12	75,45
H =	7,72	7,41	7,77
O =	16,69	16,47	16,78
	100,00	100,00	100,00.

Es ist einigermaassen merkwürdig, dass diese Zusammensetzung identisch ist mit der, welche Dr. Ettling für Kreosot fand.

Analyse des Kreosots von Ettling:

Kohlenstoff	75,56
Wasserstoff	7,78
Sauerstoff	16,66
	100,00.

Da ich jedoch nicht im Stande war, das Atomgewicht des Salicins zu bestimmen, so halte ich es nicht der Mühe werth, eine Formel aus diesen Zahlen abzuleiten. Wenn Salicin der trocknen Destillation ohne Kalk unterworfen wird, so giebt es ebenfalls ein empyreumatisches Oel.

XXIX.

Ueber die Zusammensetzung des Inulins.

Von

E. A. PARNELL.

(Lond., Edinb. and Dublin phil. Mag. Aug. 1840. p. 126.)

Diese Substanz, welche zuerst von V. Rose in der Wurzel von *Inula Helenium* im Jahre 1804 entdeckt wurde, ist seitdem von Payen und anderen Chemikern in mehreren anderen Wurzeln, wie z. B. *Angelica Archangelica*, *Colchicum autumnale*, *Helianthus tuberosus* u. s. w., und einigen Flechten, wie z. B. *Lichen fraxineus* und *Lichen fastigiatus*, gefunden worden. Obgleich sie bekanntlich mit dem Stärkemehl eng verwandt und als ein wahrscheinliches Glied der Stärkemehlfamilie (besonders weil sie sich bei der Reaction verdünnter Säuren in Gummi und Stärkezucker verwandelt) interessant ist, so ist doch, so viel ich weiss, noch keine Untersuchung über ihre Zusammensetzung angestellt worden *). Um diese Lücke auszufüllen, habe ich einige analytische Versuche über Inulin und seine Verbindungen angestellt, deren Resultate den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen.

Das analysirte Inulin wurde aus der Wurzel der Dahlia folgendermaassen bereitet: Die Wurzel, deren Haut zuvor ent-

*) Vgl. die Untersuchung des Inulins von Mulder in dies. Journ. B. XV. S. 299. D. Red.

fernt worden war, wurde in feuchtem Zustande in kleine Stücke zerschnitten, eingeweicht und mit kaltem Wasser gewaschen. Sie wurde darauf in 5 Th. Wasser ungefähr anderthalb Stunden gekocht und filtrirt. Die Auflösung war fast farblos und verhielt sich gegen das Reactionspapier ganz neutral *). Sie wurde darauf abgedampft, bis ein Häutchen auf der Oberfläche sich zeigte, und nachdem sie zum Abkühlen bei Seite gesetzt worden war, setzte sich eine grosse Menge von Inulin in Gestalt eines weissen pulverigen Niederschlages ab. Dieser wurde auf einem Kattunfilter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis alle anwesenden Salze entfernt worden waren. Er war alsdann völlig geschmacklos. Bei einer gelinden Wärme getrocknet, wurde er gummiartig, durchsichtig und liess sich leicht pulvern, war sehr löslich in heissem, aber nur wenig in kaltem Wasser. Die aus dem ersten Absatze des Inulins filtrirte Flüssigkeit gab nach dem Abdampfen noch mehr Inulin, welches durch Waschen, Wiederauflösen und Abdampfen rein erhalten wurde.

Das bei den ersten beiden Analysen gebrauchte Inulin war durch Zusetzen von Alkohol zu einer starken wässrigen Auflösung bereitet. Nachdem es ruhig gestanden hatte, setzte sich das Inulin völlig rein ab. Das bei der dritten Analyse gebrauchte war ohne Alkohol bereitet worden.

1) 6,70 Gr. gaben 10,65 Kohlensäure und 3,824 Wasser.
2) 6,82 — — 10,87 — — 3,960 —
3) 7,38 — — 11,72 — — 4,260 —

	I.	II.	III.	Mittel.
Kohlenstoff	43,95	44,07	43,90	43,97
Wasserstoff	6,34	6,45	6,41	6,40
Sauerstoff	49,71	49,48	49,69	49,63
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diess kommt der Formel $C_{24}H_{42}O_{21}$ sehr nahe **). Daher:

*) Payen schreibt vor, Kreide zuzusetzen, da eine freie Säure gegenwärtig sei.

**) Nach Mulder's Analyse ist die Formel des Inulins $C_{12}H_{20}O_{10}$. Sie unterscheidet sich also von der des Hrn. Parnell nur um ½ At. Wasser. D. Red.

24	Kohlenstoff	= 1834,5	43,71
42	Wasserstoff	= 262,0	6,25
21	Sauerstoff	= 2100,0	50,04
1	Aeq. Inulin	= 4196,5	100,00.

Die Analogie dieser Formel (die kleinsten ganzen Zahlen, welche gegeben werden können) mit Gummi, Stärkemehl, Traubenzucker und Rohrzucker ist zugleich einleuchtend, indem jede von diesen Substanzen die Molecülärgruppe 24 Kohlenstoff, verbunden mit Wasserstoff und Sauerstoff in den Verhältnissen, worin sie Wasser bilden, enthält. Da aber bei allen diesen (mit alleiniger Ausnahme der Verbindung von Chlorbaryum und Rohrzucker, welche kürzlich von Péligot untersucht wurde und $C_{24}H_{42}O_{21} + BaCl_2$ oder $C_{24}H_{36}O_{18} + 3H_2O$, $BaCl_2$ gab) die Anzahl der Atome sich dividiren lässt, so wird das Aequivalent zweifelhaft. Von krystallisirtem Rohrzucker kann z. B. die Formel $C_{24}H_{44}O_{22}$ auch $C_{12}H_{22}O_{11}$ sein, während beim Inulin diese Division unmöglich ist.

Um mich von der Constitution dieser Substanz zu überzeugen, suchte ich sie mit Metalloxyden zu verbinden, es gelang mir aber blos mit dem Bleioxyd. Weder das essigsaure noch das basisch-essigsaure Bleioxyd fällt die wässrige Auflösung des Inulins. Wenn man aber seine Auflösung mit dem ammoniakalischen essigsauren Bleioxyd mengt, oder zu den mit einander gemengten Auflösungen des Inulins und essigsauren Bleioxyds Ammoniak zusetzt, so erfolgt ein sehr voluminöser weisser Niederschlag, welcher wasserhaltiges Inulin-Bleioxyd ist. Nach dem Erwärmen und Umrühren löst es sich zum Theil auf, und der Rückstand tritt zu einer schweren zähen Masse zusammen, welche sich bei hinreichendem Wasser auch auflöst. Es wird leicht rein erhalten, wenn man den zuerst in der Kälte erzeugten Niederschlag mit kaltem Wasser wäscht, da es unmöglich ist, ihn, nachdem er zu der Masse zusammengetreten ist, rein zu waschen. Es existiren aber zwei von diesen Inulinverbindungen, welche genau dieselben physikalischen äusseren Eigenschaften besitzen und sich blos durch die Elementaranalyse unterscheiden lassen. Ich habe beide durch dasselbe Verfahren erhalten und vergebens die eigenthümlichen Umstände kennen zu lernen gesucht, unter denen sich eine jede bildet.

Weder die Temperatur noch die Ordnung, in der die In-

gredienzen gemengt werden, noch die relativen Mengen, noch die Stärke der Auflösungen haben den geringsten Einfluss darauf. Die eine, welche sich am meisten bildet, besitzt die Zusammensetzung $C_{24}H_{42}O_{21} + 5PbO$, die andere $C_{24}H_{36}O_{18} + 3PbO$, und beide wurden bei 212° F. getrocknet.

Ich will noch bemerken, dass ich entweder die eine oder die andere von diesen Verbindungen erhalten habe und niemals ein unbestimmtes Gemenge von beiden.

Das Mittel mehrerer Analysen der einen ist: Kohlenstoff 16,65, Wasserstoff 2,44 p. C., nebst 62,43 p. C. Bleioxyd, während die andere Kohlenstoff 22,46, Wasserstoff 2,94, nebst 51,23 p. C. Bleioxyd enthält. Folgende Formeln sind die nächsten, welche aus diesen Zahlen entwickelt werden können:

		Ber.	Gef.
24 Kohlenstoff	= 1834,4	16,42	16,65
42 Wasserstoff	= 262,0	2,35	2,44
21 Sauerstoff	= 2100,0	18,81	18,48
5 Bleioxyd	= 6972,5	62,42	62,43
	11168,9	100,00	100,00

und

		Ber.	Gef.
24 Kohlenstoff	= 1834,4	22,81	22,46
36 Wasserstoff	= 224,6	2,79	2,94
18 Sauerstoff	= 1800,0	22,38	23,37
3 Bleioxyd	= 4183,5	52,02	51,23
	8042,5	100,00	100,00.

Diese Inulinverbindungen sind wasserhaltig. Sie behalten dieses Wasser, wenn sie an der Luft getrocknet werden, geben über Schwefelsäure es langsam ab, und schnell, wenn sie an der Luft bis 212° erwärmt werden. Die, welche 5PbO enthält, gab blos 2,00 p. C., die andere 7,00 p. C. Diese letztere Zahl kommt nach Abrechnung der hygrometrischen Feuchtigkeit 6,4 nahe, welches die berechnete Zahl für 5 Aeq. ist, wodurch die Formel $C_{24}H_{36}O_{18} + 3PbO + 5H_2O$ entsteht. Auf diese Weise würde erhellen, dass wasserfreies Inulin $C_{24}H_{36}O_{18}$ ist (isomerisch mit wasserfreiem Rohrzucker), welches, im Falle das Inulin bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde, mit $3H_2O$ verbunden ist. Dieses Wasser giebt es nicht ab, ohne sich zu zersetzen. In den zwei Bleiverbindungen ist das Inulin in der einen mit $3H_2O + 5PbO$ und in der andern mit $3PbO +$

$5H_2O$ verbunden. Es ist auch möglich, dass das in Auflösung befindliche Inulin mit 8 Aeq. Wasser verbunden sein kann, indem es so die Reihe bildet:

$C_{24}H_{36}O_{18} + 3H_2O + 5H_2O$? Inulin in Auflösung,
$C_{24}H_{36}O_{18} + 3H_2O$ Inulin, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet,
$C_{24}H_{36}O_{18} + 3PbO + 5H_2O$,
$C_{24}H_{36}O_{18} + 3PbO$,
$C_{24}H_{36}O_{18} + 3H_2O + 5PbO$.

Dass die Gruppe von 3 At. Wasser in stärkerer Verbindung steht als die Gruppe von 5 At. Wasser, lässt sich zuerst daraus beweisen, dass trocknes Inulin 3 und nicht 5 At. Wasser in Verbindung mit $C_{24}H_{36}O_{18}$ enthält, und zweitens daraus, dass die Verbindung $C_{24}H_{42}O_{21} + 5PbO$ kein Wasser abgiebt, ohne dass das Uebrige zersetzt würde, während die andere Bleiverbindung 5 Aeq. Wasser bei 200° verliert.

Die Constitution dieser Substanzen kann aus einem etwas verschiedenen Lichte betrachtet werden. Wasser, das als solches existirt und mit einer mit dem Stärkemehl verwandten Substanz verbunden ist, sei es nun basisches Wasser oder Constitutionswasser, wie weiter oben angenommen wurde, ist bekanntlich niemals so innig mit der Substanz verbunden, dass es nicht sollte durch Bleioxyd, besonders in einem so günstigen Falle, wie die Anwesenheit von freiem Ammoniak ist, ausgetrieben werden. Wenn die Substitution unmöglich scheint, so ist es daher vernünftig, zu schliessen, dass das Wasser, wenn es überhaupt existirt, weder basisches Wasser noch Constitutionswasser, sondern der Substanz selbst wesentlich ist.

Der merkwürdige Umstand, dass das Inulin zu einer Zeit 3 Aeq. Wasser abgiebt und nicht zu einer andern, dem Anscheine nach unter denselben Umständen, lässt vermuthen, dass zwei Arten von Inulin existiren, welche dieselbe Zusammensetzung haben, von denen aber die eine Wasser enthält, welches ausgetrieben werden kann, während diess bei der andern nicht der Fall ist. Diese Substanz wurde in der That von den Chemikern in zwei verschiedenen Zuständen erhalten, in dem gummiartigen und pulverigen Zustande (obwohl ich immer nur die erstere im trocknen Zustande erhielt), und ich würde es für wahrscheinlich halten, dass diese die oben erwähnten

Constitutionen haben, d. h. dass die eine $C_{24}H_{42}O_{21}$ und die andere $C_{20}H_{36}H_{18}+3H_2O$ ist, indem eine geringe, aber unbekannte Ursache hinreicht, eine in die andere zu verwandeln.

Diess ist nicht der einzige Fall, wo eine doppelte Constitution stattfindet. In der That kann man sich den Dimorphismus blos dadurch befriedigend erklären, dass man eine Verschiedenheit in der Constitution derselben Substanz zu einer Zeit in Vergleich mit der zu einer andern Zeit annimmt, während die Elementarzusammensetzung dieselbe bleibt. Diess ist eine interessante und sehr weitläufige Untersuchung und würde wahrscheinlich über einige noch unerklärte Fälle des Isomerismus einiges Licht verbreiten.

XXX.

Ueber die Constitution der Harze.

Von

JACOB F. W. JOHNSTON *).

(*The Lond., Edinb. and Dublin phil. Mag. Aug. 1840. p. 147* und *Nov. 1840. p. 383.*)

Diese Abhandlung wurde in der *Royal Society* vorgelesen. Sie berichtet über die Fortsetzung von des Verfassers früheren Untersuchungen über die Constitution der Harze, sowohl wie sie in der Natur vorkommen, als wie sie nach dem Ausziehen aus den natürlichen Producten durch Alkohol oder Aether erscheinen. Die grosse Schwierigkeit bei dieser Untersuchung liegt darin, zu bestimmen, ob das zu analysirende Harz in seinem normalen Zustande erhalten worden ist, und der Verfasser hat in jedem Falle diesen Punct durch wiederholte Analysen der unter verschiedenen Umständen bereiteten Harze zu bestimmen gesucht. Er gelangt auf diese Weise zu dem Schlusse, dass das aus rohem Scammonium durch Alkohol ausgezogene und bis zu 260° F. erhitzte Scammoniumharz sich durch $C_{40}H_{66}O_{20}$ darstellen lässt, so dass es die grösste Menge von Sauerstoff unter allen bisher analysirten Harzen enthält. Das Jalappenharz, welches durch Abdampfen des weingeistigen Auszuges

*) Vgl. dies. Journ. XVII. 117.

und nachheriges Kochen in Wasser erhalten wird, lässt sich durch $C_{40}H_{68}O_{18}$ darstellen und wird hinsichtlich seines Sauerstoffgehaltes blos von dem Scammoniumharze übertroffen. Es ist interessant, zu bemerken, dass diese beiden Harze in ihren Wirkungen auf die thierische Oekonomie in so naher Verwandtschaft mit einander stehen, wie es hinsichtlich ihrer chemischen Constitution der Fall ist.

Das Ladanumharz, durch Alkohol aus dem rohen Ladanum ausgezogen und abgedampft, gab die Formel $C_{40}H_{66}O_8$. Wurde aber dieses Extract in der Luft und dem Wasser erweicht, so nahm letzteres eine bittere Substanz von brauner Farbe auf. Nach dem Kochen in Wasser lässt sich das reine Harz durch $C_{40}H_{66}O_7$ darstellen.

Das Berengelaharz, welches analysirt wurde, ehe der Verf. die Bedingungen kannte, die nothwendig zu beachten sind, um ein Harz in seinem normalen Zustande zu erhalten, lässt sich durch die Formel $C_{40}H_{60}O_7$ ausdrücken, und das Harz von Retinasphalt, welches auch früher vom Verf. analysirt wurde, durch $C_{40}H_{54}O_6$.

Das Ammoniakharz, welches aus dem rohen Gummiharze ausgezogen wurde, lässt sich durch $C_{40}H_{50}O_6$ darstellen, das Harz von Opopanax durch $C_{40}H_{50}O_{14}$ und das von *Asa foetida* durch $C_{40}H_{26}O_{10}$.

Ein auffallendes Verhältniss zeigt sich zwischen den Formeln für die Harze von Ammoniak und *Asa foetida*, indem das erstere $C_{40}H_{50}O_9$, das letztere $C_{40}H_{52}O_{10}$ ist, als wenn das letztere blos ein Hydrat von dem erstern. Der Verfasser betrachtet dieses Verhältniss und zieht den Schluss, dass es in dem Anscheine nach besteht und dass wahrscheinlich in keinem von den beiden Harzen Wasserstoff in Verbindung mit Sauerstoff als Wasser vorkommt.

Diess leitet den Verf. auf die Untersuchung über die Wirkung einer nur wenig erhöhten Temperatur auf die Harze im Allgemeinen, und er schliesst, dass in allen Fällen, wo ein Harz in seinem normalen Zustande einige Grade über seinen Schmelzpunct erhitzt wird, es anfängt, eine theilweise Zersetzung zu erleiden, begleitet von einer Wasserzerlegung und immer von einer grössern oder geringern Menge einer flüchtigen, gewöhnlich öligen Verbindung, welche bald weniger, bald mehr Sauer-

toff enthält als das der Hitze unterworfene Harz. Bei einigen Harzen, besonders solchen, die einen angenehmen Geruch beitzen und sich durch die zweite von des Verf. allgemeinen Formeln $C_{40}H_{48} \pm xO_7$ ausdrücken lassen, ist Benzoësäure eins der Producte der Zersetzung bei einer mässigen Temperatur. So giebt das Harz von Drachenblut blos eine Spur von Benzoësäure nebst Wasser und einer rothen flüchtigen Verbindung, während das Benzoëharz viel Benzoësäure giebt. Einige Harze geben flüchtige Substanzen aus und nehmen an Gewicht ab, ehe sie den Schmelzpunct erreichen, wie es der Fall mit dem Benzoëharze ist, dessen Schmelzpunct hoch ist. Ausgleichlich der speciellen Wirkung solcher Temperaturen auf Gewirkung einer Veränderung in der Atomconstitution der Harze findet der Verf., dass jedes Harz eine Veränderung erleidet, die ihm wahrscheinlich eigenthümlich ist und mit gleicher Wahrscheinlichkeit von der Natur des darin enthaltenen organischen Radicals abhängt. So wird die Formel für das Harz von Retinasphalt ($=C_{40}H_{52}O_6$) bei längerem Erhitzen am Schmelzpuncte zu $C_{40}H_{54}O_8$. Ammoniakharz ($=C_{40}H_{50}O_9$) kommt nach Erhitzen bei 270° F. der Formel $C_{40}H_{48}O_8$ nahe, indem hier ein geringer Ueberschuss von Sauerstoff stattfindet und Wasser nicht die einzige flüchtige Verbindung ist, welche sich destillirt.

Wenn das Opopanaxharz auf diese Weise erhitzt wird, bleibt der Wasserstoff, wie bei dem des Retinasphalts, ziemlich constant $=C_{40}H_{50}O_{14}$, was der Formel $C_{40}H_{50}O_{12}$ nahe kommt. Dasselbe ist der Fall mit dem Harze von *Asa foetida* ($=C_{40}H_{50}O_{10}$), welches bei längerem Erhitzen bei etwa 250° F. in $C_{40}H_{52}O_9$ wird. Werden noch mehrere dieser Beobachtungen gemacht, so wird diess wahrscheinlich wesentlich dazu dienen, auf eine rationelle Formel zu leiten, welche die Moleculconstitution der Harze ausdrückt.

In Bezug auf die allgemeinen Fragen, zu deren Lösung der Verfasser diese Untersuchung übernahm, macht er folgende Schlüsse:

1) dass die Harze nicht als verschiedene Verbindungen eines und desselben Radicals zu betrachten sind, sondern vielmehr als analoge Gruppen von Verbindungen analoger Radicale;

2) dass, so weit sich unsere gegenwärtige Kenntniss er-

streckt, alle wirklichen Harze sich durch irrationale Formeln darstellen lassen, in denen C_{40} eine constante Grösse ist;

3) dass die in dieser Abhandlung enthaltenen Analysen eine geringe Modification in den zuvor angegebenen allgemeinen Formeln nothwendig machen. Die Formel für die Gruppe, von welcher das Colophonium der Typus ist, heisst $C_{40}H_{64} \pm xOy$, und die für die Gruppe, von welcher *Gummi guttae* oder Drachenblut der Typus ist, $C_{40}H_{48} \pm xOy$.

In einer fünften Fortsetzung seiner Arbeit theilt der Verf. seine Untersuchungen über die Harze mit, welche er stinkende nennt, und leitet aus wiederholten Analysen für das Sagapenumharz die Formel $C_{40}H_{58}O_9$ und für das Galbanumharz $C_{40}H_{54}O_7$ ab. Er vergleicht darauf die Formeln für die stinkenden Harze:

Opopanax $= C_{40}H_{50}O_{14}$, *Asa foetida* $= C_{40}H_{52}O_{10}$,
Galbanum $= C_{40}H_{54}O_7$, Sagapenum $= C_{40}H_{58}O_9$,

und betrachtet es als wahrscheinlich, dass, obwohl keine auffallende Analogie unter den irrationellen Formeln für diese Harze bemerkbar ist, durch die ihre Analogie hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften erklärt werden kann, sie eine analoge rationelle Constitution besitzen können, welche durch künftige Untersuchungen aufgefunden werden kann.

Euphorbium besteht aus zwei Harzen, von denen das löslichere *A* die Formel $C_{40}H_{62}O_8$ gab. Elemi besteht auch aus zwei Harzen, von denen das löslichere *A* sich durch $C_{40}H_{64}O_4$ und das weniger lösliche *B* durch $C_{40}H_{64}O_1$ darstellen lässt, wie Hess und Rose bereits gezeigt haben. Das käufliche Euphorbium enthält viel Gummi und ein Harz $C_{40}H_{62}O_5$.

Das Benzoëharz zeigte bei der Untersuchung eigenthümliche Schwierigkeiten wegen der Leichtigkeit, mit der es Zersetzung erleidet, selbst bei Temperaturen, die unter der, wobei es schmilzt. Mit Rücksicht auf dieses Harz giebt der Verf. Folgendes als das Resultat seiner zahlreichen Analysen:

1) dass das farblose Benzoëharz annäherungsweise durch $C_{40}H_{44}O_9$ sich darstellen lässt;

2) dass es durch Wärme und verdünnte kohlensaure Alkalien in Wasser, Benzoësäure, ein nicht sehr flüchtiges Öl und ein Harz $C_{40}H_{46}O_9$ oder $C_{40}H_{48}O_9$ zersetzt wird;

3) dass es beim Kochen mit gebranntem Kalk oder con-

neutrirten kohlensauren Alkalien zwei Harze giebt, eins in grosser Menge = $C_{40}H_{48}O_8$, und ein anderes in geringer Menge = $C_{40}H_{60}O_7$;

4) dass durch Aetzkali das rohe Harz in zwei Harze zerlegt wird, die sich respective durch $C_{40}H_{44}O_9$ und $C_{40}H_{60}O_7$ darstellen lassen, von denen das erstere gefällt wird und das letztere in Auflösung bleibt, wenn eine gesättigte wässrige Auflösung von Aetzkali zu einer weingeistigen Auflösung des rohen Harzes zugesetzt wird;

5) dass durch Bleioxyd zwei Harze abgeschieden werden, für welche die Analyse respective die Formeln $C_{40}H_{44}O_9$ und $C_{40}H_{52}O_{10}$ gab.

Der Verf. sagt zuletzt noch, dass solche Umwandlungen keineswegs auf dieses Harz allein beschränkt sind, obgleich die genauere Kenntniss ihrer Natur, die er durch das unvollkommene Studium des Benzoëharzes erhielt, viele von ihm beobachtete Anomalien hinsichtlich des Verhaltens der Harze zu den Alkalien und den Metalloxyden erklärt hat. Er betrachtet die Gruppe, von der Drachenblut der Typus ist und die er durch die Formel $C_{40}H_{48} \pm xO_9$ darstellt, für die Modification (oder Zersetzung) durch die Einwirkung der Basen für besonders empfänglich, und er führt unter anderen Resultaten, die er der *Society* in einer künftigen Abhandlung darzulegen gedenkt, an, dass Drachenblut, von dem die Varietät in Stücken = $C_{40}H_{42}O_8$ und die Tropfenvarietät (beim Erhitzen bis zu 300° F.) = $C_{40}H_{40}O_8$ ist, durch die Einwirkung von gebranntem Kalk und Bleioxyd unter anderen Producten zwei Harze giebt, welche sich annähernd durch $C_{40}H_{40}O_{10}$ und $C_{40}H_{40}O_{12}$ darstellen lassen, dass Guajacharz = $C_{40}H_{46}O_{10}$ mit Bleioxyd ein Harz = $C_{40}H_{42}O_{11}$, Jalappeharz = $C_{40}H_{68}O_{18}$ durch die Einwirkung desselben Oxyds ein Harz = $C_{40}H_{68}O_{20}$, und das von *Asa foetida* = $C_{40}H_{52}O_{10}$ ein neues Harz = $C_{40}H_{46}O_{13}$ giebt. Diese Umwandlungen leiten auf die zweite grosse Abtheilung der Untersuchung über die Natur und Constitution der Harze. Da gewisse Resultate, wenigstens annäherungsweise, hinsichtlich der irrationellen Constitution der Harze, und gewisse allgemeine irrationelle Formeln, durch welche dieselbe ausgedrückt werden kann, festgestellt worden sind, so sind wir auf das Studium ih-

rer rationellen Constitution vorbereitet. Diesen Theil des Gegenstandes will der Verf. in den folgenden Abhandlungen weiter erwägen.

XXXI.

Neue Platinverbindung.

(The Lond., Edinb. and Dublin phil. Mag. Nov. 1840. p. 397.)

Die Herren Rogers und Boyé haben der amerikanischen *Philosophical Society* das Dasein einer neuen Platinverbindung angezeigt. Sie wird durch Abdampfen einer Platinlösung in Königswasser bis zur Trockne und allmähliges, in kleinen Portionen erfolgendes Zusetzen eines grossen Ueberschusses von Königswasser bereitet. Die Verbindung kann auf diese Weise durch Filtriren und Pressen des Pulvers zwischen Lagen von Löschpapier leicht erhalten werden. Wird das Concentriren der Flüssigkeit zu weit getrieben, so ist es nöthig, gerade so viel Wasser zuzusetzen, als hinreicht, die Masse in einem halbflüssigen Zustande zu erhalten und die Fällung von Platinchlorid zu verhindern.

Das Salz ist ganz gut charakterisirt und besteht aus Platinchlorid und Stickstoffoxyd. Es besitzt die gelbe Farbe von *Gummi guttae* und krystallisirt deutlich, obgleich wegen der Kleinheit der Krystalle ihre Krystallform noch nicht bestimmt wurde. Es zerfliesst sehr leicht und zieht bei gewöhnlicher Temperatur die atmosphärische Feuchtigkeit äusserst gierig an. Es zersetzt sich schnell beim blossen Zusetzen von Wasser, welches ein lebhaftes Aufbrausen unter Entwickelung von Stickstoffoxyd bewirkt, und Platinchlorid bleibt in Auflösung.

Wird diese Verbindung bis 212°F. erhitzt, so giebt sie ihr chemisch gebundenes Wasser nicht ab. Um die Menge von Platin und Chlor zu bestimmen, wurde das Salz mit kohlensaurem Kali geschmolzen, das auf diese Weise erhaltene Platin wurde gewogen und das Chlor durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Die Menge von Stickstoffoxyd wurde durch Hineinbringen eines Theils des Salzes in eine über Quecksilber umgekehrte graduirte Röhre und durch Zersetzen desselben durch Wasser bestimmt.

Das Mittel der auf verschiedene Weise angestellten Versuche gab für die Zusammensetzung dieser Substanz:

Chlor	43,89
Stickstoffoxyd	4,89
Platin	41,26
Wasser und Verlust	9,87
	100,00.

XXXII.

Neue Braunsteinprobe.

Von

A. LEVOL.

(Journ. de Pharm. et de Chim. Mars 1842. p. 210.)

Da der Werth einer Braunsteinsorte in den Gewerben immer auf der Menge von Sauerstoff beruht, die sie verliert, um in die niedrigste Oxydationsstufe überzugehen, oder, was auf dasselbe hinausläuft, auf der Menge von Chlor, die sie aus der Chlorwasserstoffsäure zu entwickeln vermag, so geht daraus hervor, dass die Consumenten oft nöthig haben, die eine oder die andere dieser Mengen zu bestimmen. Mehrere Verfahrungsarten, die meistens sehr genau und sehr sinnreich sind, wurden zu diesem Zwecke angegeben. Da aber diese Verfahrungsarten einige Schwierigkeiten denen verursachen, die in den Manipulationen bei den Versuchen des Laboratoriums nicht sehr geübt sind, und da besonders ihre Ausführung eine ziemlich beträchtliche Zeit erfordert, so glaubte ich, und diess ist auch die Meinung von Personen, die mit den Bedürfnissen des Handels wohl vertraut sind, dass es nützlich sein könnte, eine neue einfache und schnelle Methode bekannt zu machen, welche ich für die ohne Zweifel zahlreichen Fälle vorschlage, worin es vortheilhaft ist, den Werth einer Braunsteinsorte schnell zu bestimmen, sollte diess auch auf Kosten der sehr genauen Schätzung ihres Sauerstoffgehaltes geschehen.

Ich erwähne sogleich, dass diese Methode gestattet, sehr leicht, höchstens in einer halben Stunde, den Werth einer Braunsteinsorte beinahe bis auf einen halben chlorometrischen Grad zu bestimmen.

Sie gründet sich auf folgende Thatsachen. Eisenchlorür, welches einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure enthält, giebt mit einem Chlor entwickelnden Körper keine Spur von Chlor, so lange seine Verwandtschaft zum Chlor nicht befriedigt worden ist, oder mit anderen Worten, so lange es nicht völlig in Chlorid verwandelt worden ist, und zweitens, dass chlorsaures Kali, in der Wärme mit einem Uebersehusse von Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, daraus eben so viele Aequivalente Chlor entwickelt, als es Sauerstoffäquivalente hat.

Um dieses Verfahren in Ausführung zu bringen, bedient man sich:

1) eines Kolbens von ungefähr 3 Decilitern Inhalt, mit kurzem und etwas weitem Halse, der mit einem Korkstöpsel verschlossen werden kann, worin sich eine kleine gerade Trichterröhre befindet, die an ihrem untern Theile ausgezogen ist;

2) einer wässrigen Auflösung von chlorsaurem Kali, die auf 100 Gr. 1,829 Gr. dieses ganz reinen Salzes enthält. Nach der Theorie und nach Versuchen würde diese Auflösung von 100 Gr. bei der Operation 3,170 Gr. Chlor oder 100 chlorometrische Grade geben.

Nichts ist einfacher als die dabei zu beobachtenden Manipulationen. Sie bestehen eines Theils darin, dass man 3,980 Gr. Braunstein, dessen Werth man bestimmen will, abwägt (bekanntlich würde diese Menge im reinen oder normalen Zustande aus der Chlorwasserstoffsäure genau 1 Litre trocknes Chlor bei 0° und 0,760 Meter entwickeln, welches 3,170 Gr. wiegt. Diese Menge Chlor stellt 100 chlorometrische Grade dar). Andrerseits wägt man 4,858 Gr. sehr feinen und reinen Eisendraht ab (diese Menge von Eisen vermag, wenn sie in Eisenchlorür umgewandelt wird, um in Eisenchlorid überzugehen, alles Chlor zu absorbiren, welches unter dem Einflusse der 3,980 Gr. normalen Braunsteines erzeugt werden kann *)).

---

*) Die Spuren von Unreinigkeiten, welche dieses Eisen enthält, äussern keinen beträchtlichen Einfluss auf die Resultate der Versuche. Wollte man jedoch darauf Rücksicht nehmen, so könnte man sie nach der Angabe von Berzelius zu 0,024 Gr. ($^5/_{1000}$) schätzen, und folglich müsste man 4,882 Gr. Eisen statt 4,858 Gr. nehmen. Uebrigens bietet dieses Verfahren ganz natürlich eine Probe dar, wodurch man

Man bringt das Eisen in den Kolben, giesst 80—100 Gr. ine und concentrirte Chlorwasserstoffsäure darüber, verschliesst n Apparat mit einem Stöpsel, der ein wenig ausgeschweift t, um dem Wasserstoffe zu gestatten, sich zu entwickeln, ohne ss die Luft zu leicht einströmen kann, und man giebt eine linde Wärme, um die Auflösung zu beschleunigen, nachdem n den Hals des Kolbens geneigt hat, so jedoch, dass jeder erlust durch Spritzen vermieden wird. Wenn die Eisenlösung f diese Weise bereitet ist, so setzt man die 3,980 Gr. Braunsin zu, welche, wie es weiter unten angegeben wird, in Paer eingewickelt sein müssen. Sogleich nach diesem Zusetzen hüttelt man den Apparat durch eine mässige kreisförmige Beegung und verschliesst ihn mit dem Stöpsel, worin sich die ichterröhre befindet. Man bringt alsdann das Ganze einige inuten zum Sieden, wobei man das Schütteln immer noch rtsetzt. Nachher nimmt man es vom Feuer weg und bringt den obern Theil des Kolbens ein feuchtes Streifchen von Lakspapier, oder noch besser, von mit Indigo gefärbtem Papier, s leicht dadurch geschieht, dass man das eine Ende des Paerstreifchens zwischen dem Halse des Kolbens und seinem öpsel hineinbringt *).

In diesem Zeitpuncte ist das Eisen nur zum Theil in Eisenchlorid umgewandelt, weil der käufliche Braunstein niemals rein t, was er hätte sein müssen, sollte aus der Chlorwasserstoffure das Chlor entwickelt werden, welches erforderlich ist, alles anwesende Eisenchlorür völlig in Eisenchlorid umzuandeln. Nun braucht man aber die weiter oben erwähnte, nau bekannte Auflösung von chlorsaurem Kali dazu, um zu

---

s Eisen und das chlorsaure Kali, deren man sich bedient, durch sander controliren kann, indem 4,858 Gr. reines Eisen, welche in senchlorür verwandelt wurden, 1,829 Gr. reines chlorsaures Kali fordern, um ganz in Eisenchlorid umgewandelt zu werden. Diese kzliche Probe kann in einigen Minuten in dem kleinen Apparate für raunsteinproben angestellt werden.

*) Das Indigpapier ist am empfindlichsten, und man bereitet es ch leicht, wenn man geleimtes, ganz weisses Papier in schwefelsaen Indigo eintaucht, es darauf zuerst mit schwach alkalisirtem, nachher mit reinem Wasser wäscht und es an der Luft trocknen lässt.

bestimmen, wie viel von dem Eisenchlorür noch in Eisenchlorid zuwandeln ist. Man giesst sie aus einer kleinen tarirten Burette d das Trichterrohr in den Kolben bis zu dem Zeitpuncte, wo die färbung des Lakmuspapiers anzeigt, dass das Chlor vor sehend zu sein anfängt, und wo man gewiss sein kann, alles Eisenchlorür in Eisenchlorid umgewandelt ist *).

Hat man diess erreicht, so braucht man nur das Ge der Auflösung des chlorsauren Kali's, die zur Erzeugung ses Resultates angewandt wurde, aufzusuchen, und da 10 von dieser Auflösung in der Wärme mit Chlorwasserstoff im Ueberschusse 3,170 Gr. Chlor = 100 chlorometrische Grad ben, so ist es hinreichend, von 100 die Anzahl der Gra der angewandten Auflösung des chlorsauren Kali's wenige Gr. abzuziehen, um sogleich und ohne alle weitere Berech den Werth der der Probe unterworfenen Braunsteinsorte z kennen. Die Sache ist so einfach, dass es unnütz sein w Beispiele anzuführen. Da ich aber glaube, dass es bei Angabe eines Verfahrens nicht ohne Nutzen ist, in die k sten Details einzugehen, so will ich noch erwähnen, dass wohl um die Operation mit Geschwindigkeit zu verrichten, auch jeden Verlust von Braunstein zu vermeiden, es gu wenn man ihn von der Wagschale in eines langhalsigen lindrischen, etwas weiten gläsernen Trichter bringt, in den zuvor ein kleines viereckiges Stück von starkem Papier hi gelegt hat, dessen untere Ränder zusammengedreht wu Auch den obern Theil des Papiers dreht man nach dem einbringen des Braunsteines zusammen, so dass man auf Weise leicht und sehr geschwind ein Art kleiner Patrone hält, welche die genaue Dosis von Braunstein enthält, den alsdann, ohne Furcht vor einem Unfalle, leicht mitten in Eisenchlorür bringen kann. Um die Operation noch meh beschleunigen, besonders aber, um Irrthümer beim Wäge

*) Der Versuch beweist, dass man in den Kolben von 3 l litern, welcher nur reine Chlorwasserstoffsäure enthält, 4—5 De von der Auflösung des chlorsauren Kali's hineingiessen muss, u Entfärbung des Papiers zu bewirken. Man muss daher diese M abziehen, oder, was dasselbe ist, den gefundenen Bruttogehalt u Grad erhöhen.

vermeiden, ist es gut, zwei Collectivgewichte zu haben, eins von 4,858 Gr. für das Eisen und das andere von 3,980 Gr. für den Braunstein.

Ich bemerke zuletzt noch, dass sich das so eben beschriebene Verfahren in vielen anderen Fällen anwenden lässt, wo man freies Chlor bestimmen will.

XXXIII.

Mikroskopisch-chemische Analyse des Eiters.

Von

Dr. LEHMANN u. Dr. MESSERSCHMIDT.

(Im Auszuge aus einer grössern, im Archiv für physiolog. Heilkunde erschienenen Arbeit der HHrn. Verfasser „über Eiter u. Geschwüre.“ Als Einleitung haben wir den kurzen Abschnitt: „Mikroskopisch-mechanische Analyse“ vorausgeschickt. D. Red.)

Unter dem Mikroskope erscheint der Eiter als eine Flüssigkeit, in der eine grössere oder kleinere Menge fester Körper schwimmt. Die Flüssigkeit selbst, welche aus dem Cytoblastem des Eiters und einer grössern oder geringern Menge von thierischem Wasser besteht, ist homogen und bietet durchaus nichts Besonderes dar; die festen Theile sind die Eiterkörperchen, mit welchen gleichzeitig bisweilen Zellen anderer Art, Fasern oder dergl. wahrgenommen werden. — Die Eiterkörperchen verrathen durch lichtere und dunklere Stellen, die sich deutlich wahrnehmen lassen, auch dem ungeübten Auge, dass ihre Zusammensetzung nicht gleichförmig sei. Ihre Form nähert sich mehr oder weniger der runden; ihre Grösse dagegen kann sehr verschieden sein, doch lässt sich der Durchmesser eines Körperchens, wie wir es vollkommen ausgebildet im guten Eiter sehen, $= 1/200'''$ angeben. Die Ränder sind meist scharf und genau umschrieben, bisweilen aber auch unregelmässig und matt gezeichnet. Die Oberfläche ist gewöhnlich wegen kleiner Excrescenzen rauh, bisweilen aber auch glatt; die Peripherie ist durchsichtig, weniger das Centrum. Die meisten Abweichungen von den so eben angegebenen Merkmalen finden sich bei frisch secernirtem und bei schlechtem Eiter, so dass man bei ersterm nicht selten in den mannigfachen Formen die verschiedenen Entwik-

kelungsstufen der Eiterkörperchen beobachten kann. Bisweilen bewegen sich auch Infusorien auf dem Sehfelde, und B. Langenbeck beobachtete sogar Conferven im Eiter rotziger Pferde. Unserer Meinung nach sind diese lebendigen Erscheinungen ohne Bedeutung auf das Wesen und die Natur des Eiters, in dem sie sich finden, sondern hängen mehr von äusseren Einflüssen, besonders aber der Temperatur ab. Es ist uns unbekannt, zu welcher Jahreszeit B. Langenbeck seine Beobachtung gemacht hat, doch glauben wir, dass sie unserer Meinung nicht entgegensteht, da uns wiederholte Beobachtungen, die wir zur Winterszeit mit dem Eiter rotziger Pferde, welche sich in verschiedenen Stadien jener Krankheit befanden, gemacht haben, nichts Aehnliches boten. Die bisweilen bald mehr, bald weniger zahlreich sich findenden Krystalle sind hinsichtlich ihrer Entstehung zwar auch von äusseren Einflüssen abhängig, doch glauben wir, dass dieselben meist in einem engern Zusammenhange mit dem Vegetationsprocesse der eiternden Fläche stehen, worüber wir uns unten ausführlicher verbreiten werden. Der Form nach sind diese Krystalle meist Prismen, bisweilen auch Würfel.

Durch gewisse chemische Mittel gelingt es, die Eiterkörperchen so zu zerlegen, dass wir ihre einzelnen Theile genau unterscheiden können, wobei eine Täuschung kaum möglich ist, da jene chemischen Agentien immer nur auf einen bestimmten Theil des Eiterkörperchens eine specifische Wirkung zeigen. Die granulirte Oberfläche zeigt uns noch vor ihrem vollkommenen Verschwinden, dass sie die Hülle kleinerer Körperchen sei, die man als Zellenkerne, Nuclei, bezeichnet; ihre Zahl ist gewöhnlich drei; mehr als fünf sehen wir nie, dagegen bisweilen nur einen einzigen. Der Durchmesser beträgt $^1/_{500}$—$^1/_{700}$‴. In diesem Zellenkerne oder an seiner Peripherie sieht man die sogenannten Kernkörperchen, Nucleoli, als dunkle, immer gleichförmig erscheinende Puncte von $^1/_{1000}$—$^1/_{1100}$‴ Grösse.

Mit den Eiterkörperchen finden sich bisweilen auch Zellen anderer Art vermengt, die zwar immer nur von der eiternden Fläche und deren Umgebung abgestossen sind, aber doch in Bezug auf Diagnose bemerkt werden müssen. Schleimkörperchen sind entweder plattrundliche, ovale, zart granulirte Körperchen von ungefähr $^1/_{300}$‴ Durchmesser, in welchen sich nicht selten ein Nucleolus entdecken lässt, oder wirkliche Epithelium-

lien, welche hinsichtlich ihrer Erkenntniss nicht in Zweifel
men können; doch muss dem Beobachter das verschiedene
ithelium an den verschiedenen Stellen des Körpers bekannt
, da sonst Täuschungen möglich sind, besonders mit dem
genannten Uebergangsepithelium. Blutkörperchen können mit
terkörperchen nicht verwechselt werden, da ihre Form und
hung zu verschieden ist; eher kann es mit den Lymph-
perchen geschehen, welche zwar noch kleiner als die Blut-
perchen sind, aber mehr kugelförmig und auf der Oberfläche
ist granulirt; im Innern sieht man auch einen dunkeln Kern.
Bläschen sind zart, kugelrund; nicht selten bilden eine
sse Menge kleiner Körperchen ein grösseres, welches dann
granulirt erscheint; auffallend ist die starke Lichtbrechung,
ehe der Meinung, dass die Kerne der Eiterkörperchen aus
t bestänaen, sehr entgegentritt.

Mikroskopisch-chemische Analyse.

Die mikroskopisch-chemische Untersuchung thierischer und
nalischer Stoffe, welche bekanntlich zuerst von Joh. Müller
Anregung gebracht und mit grossem Erfolge ausgeführt wor-
ist, hat unstreitig bei richtiger Anwendung sehr grosse
rüge vor der gewöhnlichen chemischen Untersuchung voraus:
ein diese Vorzüge sind oft sehr geschmälert worden, indem
einerseits häufig, nur etwaige Veränderungen in der Natur
zu untersuchenden Körper im Auge, die verschiedensten
mischen Agentien auf gut Glück anwendet, und andrerseits
rücksichtslos die Reagentien ohne Bezugnahme auf die
schiedensten Formen und Verdünnungen wirken liess.
hrend der Chemiker organisirte Theile zusammenwirft, im
rser zermalmt und die einzelnen Bestandtheile dann mühselig
der herauszufischen sucht, dabei aber immer sorgfältig die
mischen Mittel, deren er sich bedient, und die Form ihrer
wendung im Auge hat: sind bei mikroskopisch-chemischen
tersuchungen oft nur die Gestaltveränderungen des zu unter-
chenden Körpers berücksichtigt, die Arten der Anwendung
eigenen chemischen Agentien aber fast ganz ausser Acht
sen worden; ja man hat zuweilen auch Mittel unter dem
kope angewandt, aus deren Wirkung, da sie chemisch
verschieden constituirt sind, gar nichts geschlossen werden

konnte. Diess ist der Grund, warum z. B. die mikroskopisch-chemischen Untersuchungen der Blutkörperchen oft so ganz verschiedene Resultate gegeben haben, und weshalb wir über deren wahre Constitution und Construction noch keineswegs ganz im Klaren sind. Wir werden aus dem Folgenden bei Untersuchung der weit einfacher constituirten Eiterkörperchen ersehen, wie viel chemische Puncte zu berücksichtigen sind, ehe aus der Einwirkung eines chemischen Mittels auf einen mikroskopischen Körper etwas mit Sicherheit zu schliessen ist.

Bei der mikroskopisch-chemischen Untersuchung des Eiters wird sich natürlich unsere Aufmerksamkeit auf die Körperchen des Eiters und deren etwaige Veränderungen richten müssen, da die Eiterflüssigkeit zunächst dem Auge nichts Bemerkbares darbietet; allein bei Anwendung einzelner Reagentien ist immer fest zu halten, dass die Eiterflüssigkeit (*Liquor s. serum pur.*) eine mehr oder weniger concentrirte Eiweisslösung ist; wir müssen uns immer der grossen Anzahl von Agentien erinnern, durch welche das Eiweiss bald in Körnchen, bald in Flocken, bald in Fäden ausgeschieden und dem Auge sichtbar gemacht wird, damit wir nicht Exorescenzen auf den Eiterkörperchen oder Auspressen des Zelleninhaltes auf Anwendung dieses oder jenes Mittels wahrzunehmen glauben, wo die Erscheinung nur von einer simpeln Coagulation der Eiterflüssigkeit herrührt. Es ist unwahrscheinlich eine solche Täuschung ist, so leicht aber doch möglich.

Wir ziehen zuerst die Agentien in Betracht, bei welchen die Eiterflüssigkeit zugleich mit den Eiterkörperchen eine Veränderung erleidet.

Wird frischer Eiter mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, gehörig umgeschüttelt und bis zum *Siedepuncte* erhitzt, so zeigen sich unter dem Mikroskope zwischen den Eiterkörperchen Klümpchen geronnenen Eiweisses; die Körperchen selbst erscheinen etwas mehr tingirt, verzerrt und zerrissen.

Wird gutartiger Eiter mit 83 p. C. *Alkohol* übergossen, so scheidet sich das Eiweiss der Eiterflüssigkeit in längeren und kürzeren Fäden und Fasern, aber weniger in Klümpchen aus. Verwendet man 48 p. C. Alkohol an oder schlechten Eiter, so entstehen zwischen den Körperchen nur einzelne Klümpchen. 33 p. C. Alkohol bringt auf die Eiterflüssigkeit keine

kurze Einwirkung hervor; allein die Hüllen der Eiterkörperchen erscheinen theilweise ganz verzerrt, meist oblong, zusammengedrückt, oft nach den Enden hin zugespitzt, im Allgemeinen etwas dunkler, theils weil auf ihrer Oberfläche sich Eiweisspartikel niedergeschlagen haben, theils aber auch, weil der Inhalt der zerplatzten Körperchen mit geronnen ist.

Reiner alkoholfreier *Aether* bringt keine Coagulation in der Eiterflüssigkeit hervor; die Körperchen werden nach längerer Einwirkung nur wenig verzogen.

Eine Auflösung von 1 Theil Jod in 9000 Theilen Wasser bringt keine bemerkbare Fällung in der Eiterflüssigkeit hervor; die Körperchen werden aber davon gelb gefärbt, die Kerne durch die Hüllen hindurch deutlicher erkennbar. Eine Auflösung von 1 Th. Jod in 600 Th. kochsalzhaltigem Wasser macht die Eiterflüssigkeit in grösseren Klümpchen gerinnen; die Körperchen werden fast gelbroth gefärbt, etwas dunkler und verzerrt; allein trotz dem sind hier die Kerne deutlicher zu erkennen, als in dem unvermischten Eiter. Ganz ähnlich wirkt eine Auflösung von Jod in Alkohol auf den Eiter ein.

Lässt man concentrirte *Salzsäure* (spec. Gew. = 1,18) unmittelbar auf Eiter unter dem Mikroskope einwirken, so scheidet sich das Eiweiss in käsigen Klumpen aus der Eiterflüssigkeit aus und hüllt zum Theil die ganz verzerrten und zerstörten Körperchen mit ein. Die Anwendung einer verdünnteren Säure (Salzsäure von 1,18 spec. Gew. mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt) scheidet aus der Eiterflüssigkeit einzelne Klümpchen aus, macht die Körperchen trüber, verzerrt sie bedeutend und sprengt sie grösstentheils, so dass man an manchen zuweilen recht deutlich einen Kern hervortreten sieht. Lässt man so verdünnte Salzsäure auf Eiter wirken, dass in 100,000 Th. Flüssigkeit 36 Th. wasserfreier Salzsäure enthalten sind, so findet keine Coagulation der Eiterflüssigkeit statt, die Hüllen der Eiterkörperchen quellen aber so bedeutend auf, dass sie das Doppelte ihrer ursprünglichen Grösse erlangen; nach einiger Zeit platzt die Hülle, so dass sie hie und da zackig und lappig erscheint; die Hüllen gleichen anfangs einem ausgebreiteten blassen Tuche, auf welchem die Kerne liegen, bilden später nur einen matten Hof um die Gruppen der Kerne und verschwinden endlich gänzlich, so dass nur noch die Gruppen

von 2, 3 oder 4 Kernen zu erkennen sind; die Kerne sind d
normalem Eiter meist zu dreien treffleartig gruppirt, sch
umschrieben und von gleicher Grösse; in *allen* lassen
ein oder *zwei* excentrische Puncte, die wir einstweilen Ke
körperchen nennen wollen, bei günstiger Beleuchtung
deutlich wahrnehmen. Nach Lösung aller Hüllen bringt
verdünnte Salzsäure keine weitere Veränderung hervor.

Das zweite Hydrat der *Salpetersäure* (spec. Gew
= 1,42) übt dieselbe Einwirkung auf den Eiter aus wie
centrirte Salzsäure, nur mit dem Unterschiede, dass hier
ganze coagulirte Masse zugleich etwas gelblich gefärbt w
Verdünnt man diese concentrirte Salpetersäure mit dem
fachen Volumen Wasser und bringt den Eiter damit in Be
rung, so zeigt sich eine schöne Gerinnung der Eiterflüssig
in einzelnen Klümpchen, die Körperchen selbst erscheinen d
und bekommen auf ihrer Oberfläche ein granulirtes Ans
Würde eine so weit verdünnte Salpetersäure angewandt,
in 10,000 Th. Wasser 5 Th. wasserfreie Salpetersäure enth
sind, so zeigt sich keine Veränderung im Eiterserum;
Körperchen erleiden aber ganz dieselbe Veränderung wie
höchst verdünnte Milchsäure; auch hier treten die Kern
der Hülle recht schön hervor.

Eine Auflösung frisch geglühter *Phosphorsäure* (
123 Theile Wasser auf 1 Theil wasserfreie Phosphorsäure
hält) macht die Eiterflüssigkeit gerinnen und lässt die K
perchen sehr verzerrt und besonders sehr zusammengeschru
erscheinen. Wird dagegen dieselbe Phosphorsäure mit so
Wasser verdünnt, dass 1 Th. trockne Phosphorsäure auf 753
Wasser kommen, so ist in der Eiterflüssigkeit keine deutli
Coagulation mehr wahrzunehmen; die Körperchen haben k
scharf umschriebenen Ränder mehr, erscheinen fast hüll
und sind sehr verzogen; die Kerne treten nicht besonders d
lich hervor. Wendet man aber eine Flüssigkeit an, in welch
1 Theil der *geglühten* Phosphorsäure mit 9500 Theilen Was
vermischt ist, so tritt nicht nur keine Gerinnung der Ei
flüssigkeit ein, sondern die Körperchen quellen auf, ihre Hü
platzen und werden endlich gelöst, bis nun die Kerne sich
so schön wie bei Anwendung verdünnter Salzsäure darste

Concentrirte *Essigsäure* (spec. Gewicht = 1,056) br

im Eiterserum keine Veränderung hervor, verzerrt aber schnell die Körperchen, macht deren Hüllen verschwinden und hinterlässt eine schleimige oder gallertartige Masse, in welcher eine Menge dunklerer Puncte zu erkennen sind; von einzelnen Körperchen bleiben blos 3, 4 oder 5 wenig zusammenhängende Puncte zurück. Verdünntere Essigsäure (von einem spec. Gew. = 1,035 bis zum gewöhnlichen *Acetum destillatum*) bringt die schon längst bekannten, von Jul. Vogel und Henle beschriebenen Phänomene hervor, wie wir sie bei der Salzsäure und allen hinlänglich verdünnten Säuren gefunden haben; der einzige Unterschied, den wir etwa bei Anwendung der Essigsäure beobachteten, ist der, dass die Hüllen nicht so bedeutend aufquellen, ehe sie zerplatzen, als bei Anwendung von Salzsäure. Wir werden weiter unten zeigen, dass man nicht bei jedem Eiter die Kerne so scharf umschrieben, von gleicher Grösse und Anzahl in jedem Eiterkörperchen findet; denn die Anwendung verdünnter Essigsäure ist für die Diagnose des guten und schlechten Eiters von nicht untergeordneter Wichtigkeit.

Concentrirte *Milchsäure* (1 Theil wasserfreier Säure mit 3 Th. bis mit 200 Th. Wasser) wirkt wie concentrirte Essigsäure, macht die Hüllen und grösstentheils auch die Kerne der Eiterkörperchen schwinden; die Rudimente der Körperchen gruppiren sich zu einer schleimigen, stark punctirten Masse. Verdünnte Milchsäure (1 Th. Säure in 800 bis 6000 Th. Wasser) macht die Hüllen etwas durchsichtiger, bläht sie auf, macht die Kerne deutlicher und löst endlich die Hülle, wie alle erwähnten Säuren in verdünntem Zustande.

Sauerkleesäure (1 Theil in 47 Theilen Wasser aufgelöst) bringt an den Eiterkörperchen dieselben Erscheinungen hervor wie die vorerwähnten verdünnten Säuren; eben so wirkt *Weinsäure* (1 Th. in 195 Th. Wasser), *Traubensäure* (1 Th. in 115 Th. Wasser), *Citronensäure* (1 Th. in 400 Th. Wasser).

Lässt man eine concentrirte Lösung von *Citronensäure* (1 Th. in 3 Th. Wasser) auf Eiter wirken, so bemerkt man im Eiterserum keine Veränderung, die Körperchen werden aber anfangs verzerrt, die Hülle ist nicht mehr zu unterscheiden, endlich sind nur noch 4 bis 5 Puncte als Rudimente der Körperchen zu erkennen; eben so wirken die concentrirteren Lösungen

der *Bernsteinsäure* (1 Th. in 31 Th. Wasser) und *Benzoesäure* (1 Th. in 200 Th. Wasser).

Eine Auflösung von 1 Th. *Aetzkali* in 116 Th. Wasser wirkt auf die Körperchen schnell zerstörend; doch werden die Eiterkörperchen, selbst wenn man noch concentrirtere Lösungen anwendet, nie vollkommen aufgelöst; immer bleibt ein gallertartiger, stark punctirter grieslicher Rückstand. Wendet man aber sehr verdünnte Kalilösungen an (z. B. 1 Th. in 20000 Th. Wasser), so werden die sphärischen Eiterkörperchen anfangs nur etwas verzogen, der distincte Rand schwindet, sie werden etwas lichter, es treten einzelne Puncte stärker hervor, man sieht endlich nichts als die Conglomerate solcher Puncte; durch Bewegung der Flüssigkeit trennen sich allmählig einzelne solcher Puncte von ihren Gruppen; man sieht von einem Eiterkörperchen oft nur 2—3 Puncte übrig bleiben und endlich trennen sich, wenn man die Flüssigkeit stark bewegt, alle diese Puncte, so dass sie nur einzeln suspendirt in der Flüssigkeit enthalten sind. Um diese Erscheinungen genau beobachten zu können, muss man noch gewisse Cautelen berücksichtigen; zunächst darf man nicht zu viel Eiter auf das Objectglas bringen, weil sonst die einzelnen Körperchen zusammengruppiren und dann entweder gar nicht von dem Reagens angegriffen werden oder einen ziemlich gleichförmigen, nur von einzelnen Puncten durchsetzten Brei geben; andrerseits ist auch darauf zu achten, dass das Reagens mit dem Eiter gehörig zusammengerührt werde, damit dasselbe mit allen Theilen des Eiters gehörig in Berührung komme. Das Diffusionsvermögen der Salze in den dichten eiweisshaltigen Flüssigkeiten ist nur höchst gering; daher geschieht es sehr gewöhnlich, dass man neben einem ganz veränderten, oft völlig zerstörten Eiterkörperchen ein anderes, noch vollkommen erhaltenes sieht. Bei den Salzen ist die Einwirkung noch ungleichförmiger als beim Kali und den Säuren.

Aetzammoniak, im concentrirten Zustande auf den Eiter angewandt, wirkt ganz wie Aetzkali, nur etwas ungleichförmiger. Wird Aetzammoniak mit der 12fachen Menge Wasser verdünnt und der Eiter wohl damit angerührt, so schwinden allmählig die Hüllen der Körperchen, einzelne Kerne lassen sich erkennen, doch auch diese verschwinden bald vor dem Auge

lösen sich in eine wolkige Masse auf, in der einzelne dunkle Kerne wie in einem griesigen Brei zu erkennen sind.

Die Lösungen von *kohlensauren Alkalien*, einfach-kohlensaures Kali (1 Th. in 52 Th. Wasser), einfach-kohlensaures Natron (1 Th. in 61 Th.), anderthalb-kohlensaures Ammoniak (1 Th. in 56 Th.) wirken auf die Eiterkörperchen etwas anders als die ätzenden Alkalien; sie machen zunächst die Hüllen verschwinden, verziehen aber die Körperchen selbst ausserordentlich, so dass sie oft eckig und lappig werden, häufig ziehen sie sich sehr in die Länge und bilden zwei Spitzen u. dgl. m.; Kerne lassen sich nicht unterscheiden, unstreitig, weil ihre Oberfläche bald vom kohlensauren Alkali aufgelockert wird; nach längerer Einwirkung werden einzelne Körperchen blasser und zerstieben bei Bewegung der Flüssigkeit zu einzelnen dunkeln Punkten, die man selbst noch nach 5 bis 6 Stunden in der Flüssigkeit herumschwimmen sieht.

Wässrige Lösungen von *Kochsalz*, *Salmiak* und *Chlorkalium* (1 Th. in 200 Th. Wasser) machen die scharfen Ränder der Eiterkörperchen schnell verschwinden, die Körperchen selbst werden kleiner, körnig und zackig, die Kerne werden nie deutlich mehr zu erkennen, selbst wenn man sie vor Anwendung der Salzlösung durch die Hülle hindurch recht gut unterschieden hat. Wendet man *gesättigte* Lösungen von denselben Salzen an, so verschwindet die Hülle eben so schnell, es treten die gleichsam gezahnten Ränder hervor, allein die Körperchen selbst werden dabei sehr verzerrt, namentlich werden sie mehr oblong und eckig.

Gesättigte Lösungen anderer Salze, z. B. von *schwefelsaurem Kali*, *Natron* und *Ammoniak*, *salpetersaurem Kali* und *Natron*, *milchsaurem Kali* und *Natron*, *Jodkalium*, *doppelt-kohlensaurem Kali* und *Natron* wirken ganz wie gesättigte Kochsalzlösung; die Hüllen der Eiterkörperchen sieht man auch hier schnell zu Grunde gehen, sie werden selbst aber sehr verzerrt, häufig birnförmig und trapezoïdisch; von Kernen ist nichts zu erkennen. Verdünnte Lösungen derselben Salze machen blos die Hüllen schwinden und hinterlassen ein kleineres rundes Körperchen, das wie von einer grumösen Materie umgeben ist.

Phosphorsaures Natron und *phosphorsaures Natron-Am-*

moniak in gesättigter Lösung verziehen die Eiterkörper ganz ausserordentlich, wirken aber nicht lösend auf die Hü die Körperchen schrumpfen zwar zusammen, behalten aber ih scharf umschriebenen Ränder.

Eine Lösung von *doppelt-chromsaurem Kali* in 112 Wasser macht die Eiterflüssigkeit gerinnen und färbt die nicht aber die Körperchen, gelb; das Eiweiss scheidet s theils in Fäden, theils in Flocken aus; die Körperchen wer etwas verzerrt, behalten aber ihre scharf umschriebenen Rän

Bringt man eine Auflösung von 3 Th. *Aetzkali* und Theilen *Salpeter* in 300 Th. Wasser, oder von 1 Th. *Bo* in 16 Tb. Wasser mit Eiter in Berührung, so löst sich s schnell die Hülle der Körperchen; im Ganzen erscheinen di selbst nur wenig verzogen, dagegen bei weitem kleiner vorher. Lässt man diese Lösungen einige Zeit auf den u durchgerührten Eiter wirken, so erkennt man nur Klümpc in welchen einzelne Puncte wie durch eine leichte Gallerte sammengehalten werden; man sieht hie und da einzelne u unveränderte Kerne in der Flüssigkeit herumschwimmen; dessen sieht man nie so schöne Kernaggregate, wie bei Anw dung verdünnter Säuren; die Kerne sind unregelmässig zus mengeklumpt; diese Klumpen sind es, die sich allmählig auflock durchscheinend werden und endlich sich bis auf einzelne Pu auflösen, welche letztere bei Bewegung der Flüssigkeit trennen und einzeln in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. merken müssen wir hier besonders noch, dass die Einwirk dieser Lösungen auf die Eiterkörperchen nicht nur sehr lang sondern auch sehr ungleichmässig ist, aber sehr schön Statten geht, wenn man bis 30—40° erwärmt.

Die Wirkungen von Lösungen der *Metallsalze* auf Eiter sind nicht von besonderem Belange; durch die meisten d selben wird das Eiweiss der Eiterflüssigkeit zu Klümpe coagulirt, die Körperchen selbst aber schrumpfen zusammen werden mehr oder weniger verzerrt. Zuweilen werden Hüllen gesprengt und die Kerne somit deutlicher erkannt. G ähnlich wirkt *Gerbsäure* und *wässrige Kreosotlösung* auf den Ei

Werden mittelst verdünnter *Salzsäure* oder *Essigsä* die Kerne der Eiterkörperchen sichtbar gemacht und man f dann eine *Salmiaklösung* hinzu, so verschwindet allmählig

rfe Begrenzung der Kerne, und diese verwandeln sich in chförmige granulöse Aggregate von rundlicher Form.

Bringt man Eiter mit nicht zu concentrirter *Salmiaklösung* Berührung, so verschwinden, wie schon oben erwähnt, die rfen Umrisse jedes einzelnen Körperchens; dasselbe wird t ein wenig verzerrt, etwas kleiner und lässt selbst Kerne, vorher durch die Hülle zu unterscheiden waren, nicht mehr ennen; jedes Körperchen hat sich in eine rundliche gru- se Masse verwandelt; setzt man nun zu den so veränderten rperchen verdünnte Salzsäure oder Essigsäure, so lassen sich chaus keine Kerne mehr sichtbar machen.

Frische vom Schleim befreite *Rindsgalle* liess die Eiter- igkeit unverändert, machte aber die Hüllen der Körperchen winden, stellte keine scharf umschriebenen Kerne dar, son- n schien dieselben nur in eine granulöse Materie aufzulockern; st beim Erwärmen fand keine Auflösung statt; die granu- en Körperchen blieben selbst nach längerer Zeit unverändert.

Hünefeld *) giebt mehrere Mittel an, durch die es ihm ungen ist, die Eiterkörperchen vollkommen aufzulösen, nament- die ätzenden und kohlensauren Alkalien, insbesondere aber miak und Rindsgalle; aus den oben mitgetheilten Versuchen t hervor, dass es uns nie gelungen ist, auch nur ein ein- es Körperchen vollkommen ohne Rückstand aufzulösen. r haben insbesondere die von Hünefeld so sehr hervorge- ene Einwirkung der Galle unter den verschiedensten Ver- nissen geprüft; wir haben verschiedene Eiter angewandt, wie frische und ältere, mehr verdünnte oder concentrirte Galle, er nie gelang es uns, auch nur die Kernkörperchen sichtbar machen. Auch durch Salmiak brachten wir es, wie oben ähnt, nie dahin, ein Eiterkörperchen so weit aufzulösen, dass die Kernkörperchen übrig blieben und sich, wie sonst ge- nlich, in der Flüssigkeit vertheilten. Wir werden aber noch ter unten zeigen, dass die Kernkörperchen selbst durch die rkste Kalilauge unter dem Mikroskope bei gewöhnlicher Tem- atur nicht gelöst werden und eben so wenig von concentrirter ssiger oder heisser Essigsäure; sie lösen sich nur in einer mässig dünnten Kalilauge bei einer Temperatur von +50 bis 60° C.

*) Chemie u. Medicin, Bd. II. S. 60 ff.

Es fragt sich nun, welche Schlüsse sich aus diesen chem[isch]-mikroskopischen Untersuchungen rücksichtlich der mechan[ischen] und chemischen Verhältnisse der einzelnen Theile der Eit[er]-körperchen ziehen lassen. Gehen wir zunächst von der H[ülle] der Eiterkörperchen aus, so ergiebt sich aus den eben mi[t]-theilten Versuchen, dass fast alle organischen und mineral[ischen] Säuren bei hinlänglicher Verdünnung diese Hülle wegen ei[n]-tretener endosmotischer Wirkung zwischen dem säuerl[ichen] Eiterserum und dem flüssigen Inhalte der Eiterkörperchen [zu] aufblähen, verdünnen, platzen machen und endlich ganz [auf]-lösen. Wir haben ferner gesehen, dass durch verdünnte Lös[ungen] von Salmiak, Kochsalz und einigen anderen Salzen die H[ülle] ebenfalls gelöst wird, und doch zeigt sich der Erfolg der E[in]-wirkung beider Classen von Körpern in mikroskopisch-me[cha]-nischer Hinsicht höchst verschieden; denn, abgesehen dav[on], dass die namhaft gemachten Alkalisalze nie deutliche, sc[harf] begrenzte Körper erscheinen lassen, so wird die Hülle der E[iter]-perchen von den Salzen nicht erst aufgebläht wie von [den] verdünnten Säuren, sondern ohne weiteres aufgelöst. Die U[r]-sache dieser Verschiedenheit liegt lediglich darin, dass [die] Salzlösungen im Allgemeinen weit mehr auflösende und [auf]-lockernde Kraft für die Proteïnverbindungen besitzen als [die] verdünnten Säuren. Vorzüglich geht diess aus dem Vers[uche] hervor, wo wir erst Essigsäure und dann Salmiak auf die Ei[ter]-körperchen wirken liessen; die Kerne der Körperchen blei[ben] nämlich durch Essigsäure ganz unverändert; durch Salz[e] werden sie nun zwar nicht aufgelöst, allein stark aufgelock[ert] und in eine grumöse Materie verwandelt, aus welcher sich [sie] nicht wieder durch verdünnte Säuren die Kerne herstellen las[sen].

Fragen wir nun aber, aus welchem chemischen Stoffe die Hülle der Eiterkörperchen bestehe, so haben wir es hier [mit] einer von den bei weitem noch nicht hinlänglich untersuch[ten] und beschriebenen Modificationen des Proteïns zu thun; sie i[st] ein dem Eiweiss noch am nächsten stehender Körper, der [sich] von dem gewöhnlichen Eiweiss nur durch eine geringere Me[nge] Salze und freien Alkali's unterscheidet. Es gelingt näml[ich] diesen Körper aus dem Eiereiweiss sowohl als aus dem Eit[er]-stoff auf verschiedene Weise darzustellen. Die hierauf bezü[g]-lichen Versuche sind folgende:

Verdünnt man das Eiweiss aus Eiern, besonders solchen, die längere Zeit in Kalkwasser gelegen haben, mit viel Wasser, so scheiden sich eine Menge weisser Flocken aus, die von Salmiak und Kochsalzlösung sehr leicht wieder aufgelöst werden; verdünnt man diese Lösung wieder mit Wasser, so scheiden sich von Neuem Flocken aus, die auf Zusatz einer Salzlösung sogleich wieder verschwinden; besser noch lässt sich diess an mit Wasser angerührtem Eidotter trotz der durch das Fett bedingten Trübung beobachten.

Schlägt man Eiweisslösung mit verdünntem Spiritus nieder, so wird der Präcipitat bekanntlich wohl zum Theil wieder von einem Wasser aufgelöst; durch Kochsalz und Salmiaklösung wird er aber selbst in der spiritushaltigen Flüssigkeit vollkommen wieder aufgelöst *).

Versetzt man Eiweisslösung mit höchst verdünnter Milchsäure, so dass eine starke Trübung entsteht, die Flüssigkeit aber kaum merklich Lakmus röthet, so wird auch dieser Niederschlag sehr bald durch die erwähnten Salzlösungen vollkommen wieder aufgelöst.

Wird Käsestofflösung, sei diese aus der Milch als Educt oder aus Kali und Eiweiss als Product erhalten worden, durch verdünnte Milchsäure bis zur starken Opalescenz versetzt, so wird auch diese Flüssigkeit durch Zusatz einer Salzlösung alsbald wieder klar.

Ist das Eiweiss der Eier wirklich in Zellen enthalten, so besteht diese Zellenmembran aus derselben Materie, aus welcher die Hüllen der Eiterkörperchen zusammengesetzt sind; bekannt ist wenigstens, dass beim Filtriren des Eiereiweisses immer etwas auf dem Filter bleibt; dasselbe wird durch Aussüssen mit Wasser nicht hinweggenommen, wenn man es aber mit einer Salmiaklösung übergiesst, so geht es schnell in Auflösung über, und bildet eine klare, durch Kochen coagulirbare Lösung; durch blosse Verdünnung mit vielem Wasser scheiden sich auch hier aus der ungekochten Flüssigkeit einige Flöckchen wieder mit aus.

Die meisten Dotterkügelchen schwimmen nicht wie blosse Fettblasen im Eiweiss herum, sondern sind von einer mehr

*) Einen ähnlichen Versuch hat Scheerer angestellt. Liebig's Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. XL. S. 12.

oder weniger granulirten Haut umgeben; deren Existenz lässt sich gerade dadurch recht gut darthun, dass man Salmiak oder Kochsalz mit dem Objecte zusammenbringt; die Oberfläche des Dotterkügelchens verliert dann das granulirte Ansehen und wird völlig glatt und eben, oder es stellen sich aus Fetttröpfchen gruppirte Körper dar, welche *nach* der Anwendung von Kochsalz den Kolostrumkörperchen gleichen. Im Eidotter vorzüglich solcher Eier, die längere Zeit gelegen haben, finden sich eine Menge granulirter Körperchen, welche ebenfalls von Kochsalz und Salmiak vollkommen aufgelöst werden.

Wir müssen hier noch einige Beobachtungen über Faserstoffgerinsel aus dem Herzen Verstorbener einschalten; es ist bekannt, dass diese Gerinsel, obgleich sie faserige Textur zu haben scheinen, doch unter dem Mikroskope sich gewöhnlich als granulöse, ganz structurlose Aggregate zeigen; so ähnlich die meisten dieser Gerinsel in mechanischer Hinsicht sind, so verschieden verhalten sie sich doch in chemischer Hinsicht. Zweimal beobachteten wir, dass solche Gerinsel bei gelinder Digestion mit einer Lösung von Salmiak oder Salpeter sich allmählig auflösten, nur blieben einige Körnchen zurück; hiernach wird die von Arnold zuerst gemachte Beobachtung bestätigt, dass mancher Faserstoff sich in concentrirter Salmiaklösung allmählig auflöse. Gewöhnlich fanden wir, dass die Faserstoffgerinsel in Salmiaklösung nur lockerer wurden und sich leichter aufrühren liessen; unter dem Mikroskope zeigte sich solcher mit Salmiak behandelter Faserstoff als feinkörnige flockige Masse. Diese zweite Art von Faserstoffgerinsel wurde auch von Salpeterlösung nicht aufgelöst, sondern nur wie aufgelockert; setzte man aber der Lösung etwas Kali zu, so wurde er besonders beim Erwärmen oder längerem Stehen aufgelöst; indessen blieben auch hier immer nur unter dem Mikroskope wahrzunehmende Körnchen zurück, welche von Aether nicht aufgelöst wurden, also auch nicht aus Fett bestanden.

Noch sei es erlaubt, eine Beobachtung hier beizufügen, die wir an einem Faserstoffgerinsel machten, welches sich im Herzen eines an Lungengangrän Verstorbenen fand. Wurde nämlich etwas von dem innern, sehr blassgelben Theile abgeschabt und unter das Mikroskop gebracht, so zeigten sich hier nichts als unregelmässige runde Körperchen von ziemlich glei-

r Grösse ($^1/_{300}$‴); ihre Hüllen waren etwas dunkler und
ıt so genau begrenzt wie die der Eiterkörperchen; alle
ften sehr deutlich einen ziemlich runden Kern von $^1/_{500}$‴
sse; dieser Kern enthielt 2 oder 3 dunkle Puncte, sog. Kernkör-
chen, die mehr oval als rund waren und ungefähr $^1/_{900}$‴ Grösse
ten. Das Merkwürdigste war aber, dass sich unter diesen
len einzelne Stücke mit der deutlichsten Längenfaserung
den, auf welchen aber sich zugleich die bei Muskelfasern
annte Querstreifung zeigte. Uebergossen wir diese Masse
verdünnter Essigsäure oder Salzsäure, so wurden die Hüllen
auf einzelne Körnchen gelöst, der Kern trat sehr schön
vor, blieb aber ganz unverändert, d. h. er lockerte sich
der auf, noch zersprang er in mehrere Theile. Wurden diese
llen mit Salmiak-, Kochsalz- oder Salpeterlösung behandelt,
löste sich die Hülle vollkommen auf, so dass nur der Kern
d wenig vereinzelte Pünctchen übrig blieben; nach längerer
Einwirkung verschwanden die scharfen Grenzen des Kerns, er
llte sich dabei etwas auf, aber gelöst wurde er selbst nach
Stunden bei einer Temperatur von circa 30° C. durchaus
cht. Wurden aber die Zellen mit einer Auflösung von 3 Th.
ium, 50 Th. Salpeter in 300 Th. Wasser übergossen, so
sen sich anfangs nur die Hüllen, allmählig aber auch der
rn bis auf die ovalen Kernkörperchen.

Diese Beobachtungen dürften hier genügend erscheinen, um
h wenigstens einen ungefähren Begriff von der chemischen
nstitution der einzelnen Theile der Eiterkörperchen zu machen.
r finden nämlich in der Hülle der Eiterkörperchen einen Stoff,
s wir künstlich aus Eiweiss auf verschiedene Weise dar-
llen können und der sich auch zuweilen beim Gerinnen des
tes im luftleeren Raume, d. h. in den Gefässen und im
zen abscheidet; er ist nichts als ein modificirtes salzarmes
weiss, welches den Uebergang zum Faserstoff bildet und
Globuline genannt werden könnte. In der Substanz der Kerne
r Eiterkörperchen finden wir den Faserstoff wieder, den uns
nis und Scheerer als dem venösen Blute angehörig kennen
lehrt haben; er findet sich auch in mehreren Faserstoffge-
nen, die man nach dem Tode im Herzen findet, und wird
ch Salmiak aufgelockert, aber nicht aufgelöst; wir könnten
n bisweilen, bis wir noch mehr Modificationen gefunden

haben, [b]*Fibrine* nennen. Essigsäure wirkt auf diesen im concentrirten Zustande ein, lockert ihn aber im verdünnten Zustande durchaus nicht auf; wir finden hierin zugleich einen Grund, gegen Henle's Ansicht anzunehmen, dass die durch Essigsäure aus den Eiterkörperchen herzustellenden 2 bis 3 runden oder ovalen Körperchen einzelne wahre Kerne, nicht aber Theile des zersprungenen Kerns seien; wenn verdünnte Säuren die Kerne der Eiterkörperchen sprengten, so lässt sich ohne sehr gewagte Hypothese gar nicht erklären, wie dies überhaupt zugehe und warum wir sehr häufig auch nach der Behandlung mit verdünnten Säuren nur einen einzigen unversehrten Kern finden; wir erkennen übrigens oft auch in Eiterkörperchen, die eine schwache Hülle haben, durch diese hindurch mehr als einen Kern; weiter unten werden wir Versuche mittheilen, die das aprioristische Vorhandensein mehrerer Kerne in einem Eiterkörperchen noch wahrscheinlicher machen.

Dass die Salze auflockernd auf die [b]Fibrine wirken, geht aus dem Verhalten derselben gegen die Faserstoffgerinsel aus dem Herzen und aus venösem Blute überhaupt hervor, so wie auch aus der mitgetheilten Beobachtung des gallertartigen Faserstoffgerinsels. Es ist hiernach nicht mehr wunderbar, warum die Salze durchaus nicht im Stande sind, die Kerne der Eiterkörperchen so schön darzustellen wie die verdünnten Säuren, da letztere nicht auflockernd wirken. Diese Eigenschaft des Faserstoffes mag theils daher rühren, dass diese unlösliche Materie sich mit den Salzen verbindend, nur gallertartig aufquillt, theils aber auch daher, dass noch zwischen den einzelnen unlöslichen Partikelchen Theile enthalten sind, welche von der Salzflüssigkeit aufgelöst werden, so dass die Cohäsion der unlöslichen Partikeln natürlich darunter leidet.

Wir haben in dem Obigen gezeigt, dass es uns auf keine Weise gelungen ist, die in den Kernen enthaltenen Körperchen aufzulösen; dergleichen unlösliche Körperchen haben wir nicht ebenfalls in den Zellen des Faserstoffgerinsels getroffen, sondern auch in Krebszellen; die geschwänzten Zellen des *Carcinoma medullare* sind bekanntlich mit einer Menge Puncte auch innerhalb des Kerns besetzt, auch diese lösen sich nicht in concentrirter Kalilauge. Um über die Natur dieser Körperchen ins Klare zu kommen (die theils ihrer dunkeln Farbe halber, theils

er Unlöslichkeit in Aether wegen nie für Fett gehalten werden nnen), wurde Eiter erst wiederholt mit Salmiaklösung ver-cht und die klare Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand nn mit verdünntem Aetzammoniak behandelt, bis sich nur ch einzelne Conglomerate von jenen Körperchen in der Flüs-kkeit zeigten; viele Puncte hatten sich conglomerirt und hienen wie durch eine gallertartige Masse zusammengehalten, eilweise stellten sie punctirte Membranen dar. Nachdem sich ese Theile ziemlich gut abgesetzt hatten, wurden sie auf ein lter gegeben, wo sie sich nun, mehr zusammengetreten, als nzelne dünne durchsichtige Häute zu erkennen gaben; diese rden nun mit Essigsäure von verschiedener Stärke behandelt; ein nur wenig davon löste sich auf; dass noch ein Theil der bstanz gelöst worden war, zeigten Ammoniak, Gerbsäure nd Kaliumeisencyanür in der filtrirten Flüssigkeit an. Der Rück-and auf dem Filter bildete die klarste, selbst unter dem Mi-roskope völlig homogen erscheinende Gallerte.

Diese Gallerte, in der wir nur die aufgequollenen Kern-körperchen zu erkennen glaubten, war völlig farblos, bildete im Eintrocknen auf Papier einen ganz dünnen Schorf; sie ste sich selbst beim Kochen mit vielem Wasser nicht auf; Kali-uge von verschiedener Concentration liess sie in der Kälte llig unverändert. Wurde aber die Gallerte bis beinahe zum ochen mit verdünnter Kalilösung erhitzt, so färbte sich zunächst selbe lichtschwefelgelb, bei wiederholtem Erhitzen färbte sich ch die Flüssigkeit gelb und die Gallerte löste sich bis auf ten geringen schleimigen Rückstand, der sich als phosphor-urer Kalk erwies, allmählig auf; hierbei war keine Ammoniak-twickelung wahrzunehmen. Nach dem Erkalten war die Lö-ung wieder farblos geworden. Diese Auflösung wurde durch uren nicht gefällt, mochten sie verdünnt oder concentrirt, in einer oder grosser Menge zugesetzt werden; mit Salzsäure twickelte sich aus dieser alkalischen Lösung keine Spur chwefelwasserstoff; aus der mit Essigsäure übersättigten Flüs-igkeit gaben Kaliumeisencyanür und neutrales essigsaures leioxyd nicht die geringste Reaction, durch Gerbsäure ent-and ein geringer, durch basisch-essigsaures Bleioxyd ein be-eutender Niederschlag. Mit concentrirter Salzsäure übergos-en, färbte sich die ursprüngliche Gallerte allmählig an der

Luft violett. War die Gallerte mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen worden, so hinterliess sie beim Verbrennen eine nicht alkalische Asche, die fast nur aus phosphorsaurem Kalk bestand.

Fz. Simon *) hat früher die Kerne der Eiterkörperchen, nachdem er sie durch Essigsäure dargestellt hatte, einer chemischen Untersuchung unterworfen; er hält diese für coagulirten Faserstoff, führt aber ausdrücklich an, dass Aetzkali einen flockigen Rückstand hinterlassen habe, der ihm unter dem Mikroskope wie kleine membranöse Theile erschienen sei. Diese sind es, die wir für die Grundlage der Kernkörperchen halten und deren chemische Reactionen wir oben mitgetheilt haben.

Fragen wir nun nach dem chemischen Werthe der eben untersuchten Substanz der Kernkörperchen, so sind der Gründe genug vorhanden, dieselbe nicht für den arteriellen coagulirten Faserstoff, etwa für Fibrine, zu halten, dagegen spricht die Unlöslichkeit des fraglichen Körpers in kalter Kalilösung und in kalter und heisser Essigsäure, so wie endlich die Nichtfällbarkeit der essigsauren Lösung der kalihaltigen Flüssigkeit durch Kaliumeisencyanür. Dagegen besitzt dieser Körper aber das constanteste Zeichen aller Proteïnverbindungen und insbesondere des Faserstoffes, nämlich durch concentrirte Salzsäure an der Luft violett gefärbt zu werden. Am nächsten kommt dieser Körper seinen chemischen Eigenschaften nach der wesentlichen Substanz der *Tela cornea;* dass auch diese Substanz selbst wieder sehr mannigfaltige Modificationen zeigt, lehren die in Einzelheiten oft sehr verschiedenen Untersuchungen über Horngewebe von Hatchet, Vauquelin, Berzelius, Simon und Anderen.

An einem andern Orte werden wir ausführlicher den Uebergang des Eiweisses durch die Modificationen des Faserstoffes in Hornsubstanz auseinandersetzen; hier genüge es, nur darauf hinzuweisen, was schon Henle **) beobachtet, dass die Primitivzellen der Oberhaut, der Nägel und Haare von chemischen Agentien meist sehr leicht aufgelöst werden und sich ganz eiweissähnlich verhalten, während das ausgebildete Horngewebe

*) Fz. Simon, medic. Chemie, Bd. I. S. 40.

**) Henle, Hufeland's Journ. Mai 1839. S. 8.

je entfernter es seiner Bildungsstätte liegt, die Eigenschaften einer Proteinverbindung selbst bis auf die Reaction gegen Salzsäure abwirft.

Rücksichtlich der Kernkörperchen bleibt uns noch eine Frage zu beantworten übrig, nämlich die, ob die Annahme dieser Körperchen nicht etwa auf einer Täuschung beruhe, da es recht gut möglich sei, dass diese Körperchen erst in Folge der Einwirkung chemischer Agentien gebildet werden; es lässt sich nämlich recht gut denken, dass ganz kleine, gar nicht sichtbare Theilchen von dem angewandten Lösungsmittel nicht aufgelöst werden und diese sich nach dem Schwinden der Zwischensubstanz zu kleinen Körnchen zusammengruppiren, die nun erst dem Auge durch das Mikroskop sichtbar werden. Diese Annahme scheint für den ersten Blick um so weniger verwerflich, da man sehr häufig in den Kernen der Eiterkörperchen die sogenannten Kernkörperchen keineswegs deutlich unterscheiden kann. Bei sorgfältiger wiederholter Beobachtung verschiedenen Eiters gelingt es aber sehr häufig, die Kernkörperchen selbst durch die Hülle hindurch in den Kernen zu erkennen; deutlicher sieht man sie stets nach Anwendung der Essigsäure in den reinen Kernen; beobachtet man alsdann einen einzelnen Kern bei Anwendung von Borax, Salpeter und Kali oder Ammoniak, so gelingt es oft, die allmählige Lösung des Kerns und das unveränderte Zurückbleiben des vorher schon deutlich erkannten Kernkörperchens zu beobachten. Die Möglichkeit einer solchen Täuschung wird aber auch durch das chemische Verhalten der Substanz der Kernkörperchen aufgehoben. Die nach Anwendung der angeführten Lösungsmittel zurückbleibenden Kernkörperchen werden durch das Lösungsmittel selbst zunächst an ihren Rändern etwas aufgelockert, man erkennt oft noch zwischen den einzelnen dunkeln Puncten, wenn sie sich zusammengruppirt haben, eine durchscheinende Gallerte; sie gruppiren sich in grösseren Mengen zusammen, werden noch mehr aufgelockert und bilden schon kleine, unter dem Mikroskope wahrnehmbare Häute, in welchen noch eine Menge Puncte erkannt werden können; endlich werden sie so aufgelockert, dass sie die oben beschriebene, ganz gleichartige durchsichtige Gallerte bilden. Hiermit sind wir aber noch keineswegs gesonnen, zu behaupten, dass diesen Körperchen selbst eine besondere Wich-

tigkeit für die Entstehung des Kerns oder der Zelle beizulegen sei; wir haben bei schlechtem Eiter solche Körperchen auch unter der Hülle ausserhalb der Kerne getroffen; schon oben ist auch angeführt, dass auf der Faser der Krebszelle sich gewöhnlich eine Menge solcher Körperchen abgelagert findet, und wir haben diess als ein besonderes Kennzeichen schlechten Eiters und bösartiger Gewebsbildung hervorgehoben.

Dagegen sind diese Körperchen nicht mit sehr kleinen Fettbläschen zu verwechseln, die sich oft auch zwischen Hülle und Kern vorfinden; diese Fettkörnchen sind meist nicht so ganz dunkel, etwas kleiner und werden schnell von Aether gelöst.

Unsere chemischen Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung des Eiters, so wie über einzelne Bestandtheile desselben werden wir später in einem andern Zusammenhange mittheilen; hier genüge nur noch Folgendes:

An Fett, welches ausser Elain, Margarin und fettsaurem Alkali auch *Cholestearin* enthält, fanden wir im gesunden Eiter 3,73 bis 4,87 p. C.

Rücksichtlich des von Güterbock aufgefundenen *Pyins* können wir uns zur Zeit noch kein bestimmtes Urtheil erlauben. Wir liessen aus dem Eiter eines Congestionsabscesses die Eiterkörperchen sich absetzen, filtrirten die Flüssigkeit davon ab und machten sie durch Kochen gerinnen; in der vom coagulirten Eiweiss abfiltrirten Flüssigkeit, die nur höchst schwach alkalisch reagirte, bewirkte Essigsäure so wie Alaun einen im Ueberschusse unlöslichen Niederschlag, Kaliumeisencyanür aber keinen; diesen Reactionen nach hätten wir wirklich Pyin vor uns gehabt; allein Kaliumeisencyanür giebt den die Proteïnverbindungen charakterisirenden Niederschlag eigentlich nur aus sauren Auflösungen. Ein andermal haben wir im Eiter aus einem alten Abscesse, der erst mit Salmiak behandelt, dann aber mit Ammoniak und dem zur Ausscheidung der Kernkörperchen angewandten schwefelsauren Kali behandelt worden war, aus der ammoniakalischen Lösung eine Substanz erhalten, welche durch Essigsäure nicht gefällt wurde und aus der sauren Lösung nicht durch Blutlaugensalz; dagegen wurde der Körper durch Mineralsäuren, Gerbsäure und Alaun präcipitirt. Es ist keine Hypothese, wenn wir glauben, dass sich aus Eiweiss durch verschiedene Agentien noch eine Menge unbekannter Modificationen des Proteïns darstellen lassen,

an denen wir bald die eine, bald die andere Reaction der Proteïnverbindungen vermissen. Eine dem Pyin analoge Substanz erhielt ich unter andern einmal, als ich Eiweiss mit verdünnter Kalilauge und Milchzucker versetzt hatte; die alkalische Flüssigkeit gerann anfangs nicht beim Kochen, erhielt aber diese Eigenschaft durch Sättigen des Alkali's; es bildete sich später ein Niederschlag, der sich in Alkalisalzen auflöste; diese salzreiche Lösung wurde durch Kochen coagulirt; in der Flüssigkeit blieb ein Körper, der nicht durch Kaliumeisencyanür, wohl aber durch Essigsäure gefällt wurde, so wie durch Mineralsäuren, Gerbsäure und Alaun.

Es ist schon oben angeführt worden, dass wir frischen Eiter nie von saurer Reaction gefunden haben, er müsste denn von Schleimflächen abgesondert worden sein, deren Secret eine saure Reaction besitzt; diess gilt z. B. von dem Trippereiter, der zuweilen sauer gefunden wird; wir wenigstens haben denselben, ausser dem angeführten Falle, nie sauer gefunden. Eiter, der lange gestanden hat, zeigt in der Regel freie Säure, durch welche die Hüllen so locker gemacht und endlich aufgelöst werden, dass man die Kerne so deutlich, wie auf Anwendung einer verdünnten Säure, erkennt.

Wood giebt an, dass durch Zusatz von Salmiak das Coaguliren des Eiterserums verhindert werde; Hünefeld *) hat diess an Empyemeiter nicht bestätigt gefunden; auch uns ist das Wood'sche Experiment nie gelungen; wir finden uns hier veranlasst, gerade noch besonders hierauf aufmerksam zu machen, da Jemand aus unseren eben mitgetheilten Versuchen über die Löslichkeit mancher Proteïnverbindungen in Salmiak und anderen Salzen schliessen könnte, dass Salmiak auch die Gerinnung verhindern könne, und wir müssen dagegen ausdrücklich erklären, dass Salmiak und ähnliche Salze unseren Versuchen nach gerade die Coagulirbarkeit der Proteïnverbindungen in der Hitze bewerkstelligen. Wir haben nämlich gefunden, dass Eiweiss, mit so viel fixem Alkali versetzt, dass es in der Hitze nicht mehr gerinnt, diese seine Coagulirbarkeit durch Zusatz von Kochsalz, Salmiak, Salpeter u. s. w. gerade wieder erlangt und dann

*) Chemie u. Medicin, Bd. II. S. 68.

sich gerade recht vollständig in grossen Klumpen ausscheidet. Merkwürdig ist, dass derselbe Fall stattfindet, wenn man Eiweiss mit so viel Milchsäure oder Essigsäure versetzt, dass es in der Hitze nicht mehr gerinnt; Kochsalz und Salmiak machen es dann trotz der freien Säure sehr leicht gerinnen. Eiweiss, welches verdünnte Lösungen beim Kochen nur opalesciren macht, wird auf Zusatz von Salzen zur Lösung durch Kochen in kleinen Klümpchen ausgeschieden; wie die Blutkörperchen, so scheiden sich auch die Kernkörperchen des Eiters aus albuminösen Flüssigkeiten besser ab, wenn dieselben mit schwefelsaurem Kali oder einem andern Alkalisalze versetzt werden.

XXXIV.

Notiz über eine neue gefärbte Verbindung hervorgebracht durch Verbindung von Eiweiss mit Kupferoxydhydrat und den Alkalien.

Von

LASSAIGNE.

(Compt. rend. Avril 1842. p. 529.)

In einem der Paris. Academie der Wissenschaften 1840 vorgelegten Berichte haben wir bereits dargethan, dass das thierische Eiweiss bei seiner Einwirkung auf die metallischen Salze sich mit denselben vereinigt und Verbindungen liefert, welche mehrere merkwürdige Eigenschaften zeigen.

Wir haben die Untersuchung einiger damals von uns angedeuteter Thatsachen wieder aufgenommen und sind besonders darauf geleitet, specieller diejenigen löslichen Verbindungen zu studiren, welche das Eiweiss mit mehreren Oxydhydraten unter dem Einflusse der Alkalien liefert, welche schon von Berzelius und Schübler beobachtet, aber mit Rücksicht auf ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung noch nicht untersucht wurden.

Der Gegenstand dieser Notiz ist die Verbindung, welche Kupferoxyd mit Eiweiss und Kali liefert.

Albuminat von Kupferoxyd und Kali.

Wir schlagen vor, mit diesem Namen die lösliche Verbindung zu bezeichnen, welche man direct erhält, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Kupferoxydhydrat in einer wässrigen Lösung von Eiweiss oder Blutserum zerrührt und allmählig eine schwache Kalilauge hinzugiesst. Der Zusatz dieses Alkali's bewirkt die Auflösung der Verbindung von Eiweiss mit Kupferoxyd, welche sich gleich anfangs bildete, und das Resultat ist eine Verbindung von schön violetter Farbe.

Diese durch ihre Farbe merkwürdige Verbindung entsteht auch, wenn man nach und nach Kalilösung auf den bläulichweissen Niederschlag schüttet, welchen Eiweiss oder Blutserum in den Kupferoxydsalzen hervorbringt. Sobald der Niederschlag von dem Kali berührt wird, wird er löslich und färbt die Flüssigkeit augenblicklich.

Diese Verbindung, welche wir schon 1840 beobachteten, indem wir Kalk- und Barytwasser auf die Verbindungen von Eiweiss und Kupferoxydsalzen einwirken liessen, bereitet man besonders rein nach dem ersten Verfahren, nämlich durch directe Einwirkung des Kali's auf einen Ueberschuss von Kupferoxydhydrat, das in Eiweisswasser zerlassen ist. Die entstehende Verbindung scheidet man dann durch Filtriren ab, und ihre Auflösung muss im trocknen luftleeren Raume der Luftpumpe verdunstet werden.

A. *Eigenschaften dieser Verbindung.*

Hat man diese Verbindung 24 Stunden lang im luftleeren Raume getrocknet, so stellt sie sich in brüchigen durchscheinenden Blättern von schön violetter Farbe dar. Der Luft ausgesetzt, absorbirt sie langsam die Feuchtigkeit derselben und wird etwas weich. Kaltes Wasser schwellt sie an und löst sie endlich ganz auf, wobei es sich violett oder dunkelblau färbt. Diese Auflösung hat keinen merklichen Geschmack, worin sie sich von den Auflösungen der Kupferoxydsalze unterscheidet, die einen zusammenziehenden unangenehmen Geschmack haben.

Bis $+100°$ erhitzt, entfärbt oder coagulirt sich diese Verbindung nicht, nur ihre Färbung schwächt sich ein wenig wenn man das Kochen einige Minuten lang fortsetzt; nach Ver-

lauf dieser Zeit trübt sie sich, ohne ganz farblos zu werden, und setzt ein Kupferoxydulhydrat in Gestalt eines orangegelben Pulvers ab.

Diese Einwirkung, welche die Wärme auf die Auflösung in theilweiser Zersetzung äussert, zeigt, wie wichtig es ist, sie im Vacuum abzudampfen, wenn man keine Veränderung derselben hervorbringen will. Durch dieses Mittel haben wir uns die feste Verbindung verschafft, auf welche unsere Untersuchungen gerichtet waren.

B. *Einwirkung der Säuren auf dieses Albuminat.*

Alle Sauerstoffsäuren und viele Pflanzensäuren zersetzen die Auflösung des Albuminats von Kupfer und Kali und entfärben sie augenblicklich. Sie wirken auf das Eiweiss, welches sie in Flocken ausscheiden, und bilden Salze mit dem Kupferoxyd und dem Kali. Einige Wasserstoffsäuren, wie Chlor- und Bromwasserstoffsäure, verhalten sich in derselben Weise, aber Schwefelwasserstoffsäure beraubt dasselbe seiner violetten Farbe und ertheilt ihm eine gelblich-braune in Folge der Bildung von Doppeltschwefelkupfer, welches in dem Eiweiss und Schwefelkalium gelöst bleibt.

Wenn die Auflösung des Albuminats von Kupfer und Kali durch eine Säure zersetzt worden ist, so kann man sie wieder hervorrufen mit Hülfe von etwas Alkali (Kali oder Natron), welches den Eiweissniederschlag wieder auflöst und das Kupferoxyd wieder frei macht.

Die Analyse, welche wir mit einem Theile dieses Doppelaluminats anstellten, nachdem es im luftleeren Raume getrocknet war, lieferte:

Eiweiss	89,40
Kali	7,56
Kupferoxyd	3,04
	100,00.

C. *Albuminat von Kupfer und Kalk; Albuminat von Kupfer und Baryt.*

Die Auflösungen von Kalk und Baryt reagiren in Gegenwart des Eiweisses eben so auf Kupferoxyd wie Kali, sie bilden Doppelaluminate, welche bis auf die Intensität der Farbe in

len Eigenschaften dem Albuminat von Kupfer und Kali nahe kommen.

Magnesia, in Berührung mit Kupferoxydhydrat und flüssigem Eiweiss, bildet, ohne Zweifel wegen ihrer geringern Löslichkeit, nur eine unlösliche Verbindung von heller Lilafarbe.

Die neutralen und sauren Carbonate von Kali und Natron machen die Verbindung von Kupferoxyd mit Eiweiss in Wasser auflöslich, aber die schwefel- und borsauren Salze derselben lassen sind ohne Einwirkung.

Wenn Fibrin durch Maceration in einer Auflösung von Salpeter auflöslich gemacht ist, so verhält es sich zu den Kupferoxydsalzen wie eine Auflösung von Eiweiss, was noch einen Beitrag zu den Beziehungen der chemischen Eigenschaften dieser beiden Körper liefert, welche nach den Versuchen von Liebig und Denis isomerisch sind. Gelatina in Auflösung hat unter dem Einflusse des Kali's gleichfalls die Eigenschaft, Kupferoxydhydrat aufzulösen und eine auflösliche, dunkelblau gefärbte Verbindung zu liefern, die den mit Albumin und Fibrin erzeugten ähnlich ist.

XXXV.

Ueber die organischen Phosphorverbindungen.

Von

ZEISE.

(Mitgetheilt vom Verf. aus der *Oversigt over det Kongelige danske Videnskabernes Selskab's Forhandlinger og dets Medlemmers Arbeider in Aaret 1841.*)

In der Uebersicht der „*Verhandlungen der königl. dänischen Gesellschaft der Wissenschaften*“ vom Jahre 1841 hat der Prof. Zeise eine Fortsetzung seiner schon früher in der Versammlung der skandinavischen Naturforscher (Sommer 1840) mitgetheilten Versuche über die Einwirkung des Phosphors auf Aceton und Aether und über die hierbei sich bildenden drei phosphorhaltigen Säuren gegeben *). — Bis jetzt war die Untersuchung hauptsächlich auf das Verhalten des Acetons gegen

*) Dies. Journ. S. 79 dies. Bandes.

Phosphor gerichtet. Die gewöhnlich angewandte Methode zur Bereitung jenes sauren Productes war folgende: Reines Aceton wurde mit einem grossen Ueberschusse von Phosphor versetzt und 18—24 Stunden in einer Temperatur, dem Kochpuncte der Masse nahe, erhalten. Der Destillirkolben hatte einen langen und engen Hals und war durch eine in der Mitte zu einer Kugel ausgeblasene Glasröhre mit einer Vorlage verbunden; die Kugel der Röhre wurde durch eiskaltes Wasser in einer dieselbe umgebenden Kapsel fortwährend abgekühlt und hierdurch das in der angegebenen Zeit Verdampfte zurückgehalten. Nun wurde nach Wegnahme des Abkühlungsmittels eingedampft, bis zur Dicke eines dünnen Sirups. Die Flüssigkeit, vom übrig bleibenden Phosphor abgegossen, wurde darauf bis zur dicken Sirupsconsistenz eindestillirt. Die mit 5—6 Maass Wasser verdünnte und durch Filtriren geklärte Flüssigkeit liess man jetzt mit Bleioxyd (natürlich mit der nothwendigen Ausschliessung der Luft und wiederholtem Umschütteln) stehen, bis die Auflösung neutral geworden war, oder doch nur noch sehr schwach sauer reagirte. Was unaufgelöst blieb, war ein weisser, voluminös pulverförmiger Körper; in diesem sind zwei, in der Auflösung die dritte der hier näher untersuchten Säuren enthalten. Der letztern giebt der Verf. vorläufig den Namen *Acephorsäure*. Diese, durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und wieder mit Kalk neutralisirt, giebt ein sowohl in Wasser als in Alkohol auflösliches Salz, welches jedoch aus der alkoholischen Auflösung vermittelst Aether gefällt werden kann. Man kann dieses Verhalten benutzen zur vollständigen Trennung von den beiden anderen Säuren, welche gleichfalls, wenn auch in geringer Menge, in jener Auflösung zugegen sind und von denen die eine ein in Alkohol unauflösliches, die andere ein in ätherhaltigem Alkohol auflösliches Salz giebt.

Von den mit Bleioxyd gefällten Säuren giebt die eine mit Kalk ein unauflösliches, die andere mit derselben Basis ein leichtlösliches Salz. Das auflösliche Kalksalz wurde, weil es beim Verdampfen sich leicht verändert, mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt. Das unauflösliche Kalksalz enthält etwas Phosphorsäure; der Verfasser hat versucht, diese dadurch fortzuschaffen, dass er dem Kalke Natron substituirte und darauf das phosphorsaure Natron von dem Natronsalze der neuen Säure durch Krystallisation trennte. — Von diesen zwei Säuren, welche beide mit

Bleioxyd unauflösliche Salze geben, nennt er vorläufig die, welche mit Kalk das leichtlösliche Salz bildet, *Phosphacetsäure*, und die, welche mit Kalk das unauflösliche Salz giebt, *Acephorgensäure*.

Alle diese drei Säuren enthalten Phosphor, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die auflöslichen Salze jeder Säure geben mit salpetersaurem Silberoxyd ein Präcipitat, welches in der Flüssigkeit, wenigstens bei Erwärmung derselben, schwarzbraun wird, oder sogar schwarz; diese Phänomene zeigen sich bei jeder der 3 Säuren etwas verschieden. *Acephorsaurer* Kalk giebt nämlich nach Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit eine bräunlichschwarze Ausscheidung, in der Wärme aber augenblicklich. Das *phosphacetsaure* Natron und der phosphacetsaure Kalk geben mit salpetersaurem Silberoxyd zuerst einen reichlichen weissen Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temperatur im Verlaufe von einer halben Stunde bei der Erwärmung augenblicklich schwarz wird. Das *acephosgensaure* Natron giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Präcipitat, ähnlich wie das phosphorsaure Silberoxyd, aber auch dieses verändert seine Farbe in's Braunschwarze, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter schnell. Eine deutliche Reduction von Silber liess sich in keinem von diesen Fällen beobachten.

Diese Säuren haben ferner gemein, dass sie bei der Erhitzung eine Menge Luft geben, während eine kohlige Masse zurückbleibt; keine von ihnen giebt, an Basen gebunden, ein sich von selbst entzündendes Phosphorwasserstoffgas.

Die Säuren in ihrem *freien* Zustande, durch Schwefelwasserstoff aus ihrem Bleisalze ausgeschieden, bilden beim Eindampfen firnissartige hellgelbe Massen, sehr leichtlöslich in Wasser, mit einem stark sauren Geschmacke und starker Wirkung auf Lakmuspapier. Fast bis zum Glühen erhitzt, werden sie zersetzt unter Entwickelung eines dicken weissen Nebels und hinterlassen nach dem Glühen zuletzt eine sehr kohlereiche Masse, aus welcher, mit Wasser behandelt, Phosphorsäure sich auflöst, während die Kohle flockenartig zurückbleibt. Die Acephorsäure giebt hierbei kein sich von selbst entzündendes Gas und die Phosphacetsäure zeigt nur zuweilen ein schwaches Verbrennung-phänomen.

Die *acephorsauren* Salze geben im Allgemeinen entweder gummiartige oder pulverförmige Massen; sie sind leicht auflöslich und werden deshalb von anderen Salzen, Silbersalze ausgenommen, nicht gefällt, nicht einmal von basisch-essigsaurem Bleioxyd; auch in Alkohol sind sie auflöslich. Das Bleisalz geht beim Eindampfen zum Theil in einen unauflöslichen Zustand über. Das Barytsalz reagirt stets sauer. Das Kalksalz erhält man vollkommen neutral; durch die Wärme zersetzt, giebt es sauer reagirende Körper. Nicht einmal lange anhaltendes Kochen mit concentrirter Salpetersäure bewirkt die vollständige Oxydirung des Phosphors in diesem Salze; durch's Verpuffen mit Salpeter oder chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geschieht diess hingegen leicht. Das Natronsalz reagirt, selbst in Alkohol gelöst, schwach alkalisch; das Ammoniaksalz wird durch Eindampfen im Vacuum sauer.

Die auflöslichen *phosphacetsauren* Salze können krystallisirt erhalten werden und sind unauflöslich in Alkohol; sie werden nicht allein von Bleisalzen gefällt, sondern auch von Eisen-, Kupfer- und Quecksilberoxydsalzen. Das Barytsalz giebt beim Eindampfen im Vacuum blattförmige Krystalle. Aber auch nur bis 60° erwärmt, setzt sich ein weisser pulverförmiger Körper ab; ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum abgedampft, ist es zum Theil in einen unauflöslichen Zustand übergegangen. Das Kalksalz erträgt besser das Eindampfen und giebt gleichfalls Krystalle. Das Natron- und Ammoniaksalz krystallisiren undeutlich.

Die *Acephosgensäure* giebt viele unauflösliche oder schwerlösliche Salze, weswegen auch ihr Natronsalz durch die meisten anderen Salze gefällt wird.

Es hat bei der Einwirkung des Phosphors auf Aceton kein eigener verdampfender Stoff wahrgenommen werden können und viel weniger noch eigentlich luftförmige Körper, namentlich nicht Phosphorwasserstoff. — Aber nach längerer Behandlung eines Antheils Phosphor mit neuen Antheilen von Aceton auf die angeführte Weise bei erhöhter Temperatur wurde in nicht unbedeutender Menge eine graugelbe, wie Terpentin halbfliessende zähe Masse erhalten. Erwärmt man diese mit Wasser, nachdem die letzte Portion jener dünnen sirupartigen, die neuen Säuren enthaltenden Acetonflüssigkeit abgegossen ist, so erhält

man eine Auflösung, welche wesentlich nur dieselben Säuren enthält, und es bleibt jetzt ein hellgelber voluminös-pulverförmiger Körper zurück, welcher selbst von kochendem Wasser nicht aufgelöst wird. Behandelt man diesen Körper darauf mit Schwefelkohlenstoff, so löst sich nur der freie Phosphor auf und es bleibt ein etwas dunklerer gelber Körper zurück, welcher bei einer etwas erhöhten Temperatur an der Luft nicht verändert wird, bei starker Hitze aber Phosphor und ein kohliges Residuum giebt.

Dieser Kohlenstoff enthaltende Phosphor ist folglich das vierte Hauptproduct der hier besprochenen Einwirkung, und dessen Bildung scheint anzudeuten, dass, indem ein Theil des Phosphors einen Theil des Kohlenstoffes vom Aceton in sich aufnimmt, der Rest der zersetzten Bestandtheile des Acetons sich auf verschiedene Weise und in verschiedenen Verhältnissen mit Phosphor vereinigt und die beschriebenen neuen Säuren bildet. In jener terpentinartigen Masse scheint ein Theil der neuen Säuren in Verbindung mit einer gewissen Menge Wasser sich zu befinden, und da man diese Masse selbst bei der Anwendung von Aceton erhält, welches auf's Sorgfältigste vom Wasser befreit ist, so scheint auch dieses ein Product der Einwirkung des Phosphors auf Aceton zu sein.

Prof. Zeise hat ebenfalls gefunden, dass *Schwefel* durch längeres Stehen mit Aceton analoge Producte giebt, wie Phosphor, aber erst durch eine noch längere Einwirkung. — Endlich kündigt er noch eine Reihe von begonnenen Versuchen an über die Wirkung von *Schwefelphosphor* auf Aceton (mit Anwendung von Schwefel und Phosphor in verschiedenen Verhältnissen) und bemerkt, dass die Producte der hier eintretenden Wechselwirkung eine eigenthümliche Säure und ein stark riechender indifferenter ölartiger Körper sind. Da man beide Körper ziemlich leicht in nicht unbedeutender Menge erhält, so hofft er, ziemlich bald über diesen Gegenstand eine ausführliche Untersuchung mittheilen zu können.

XXXVI.

Bericht über die Anwendung des Eisens im Marsh'schen Apparate und über den Eisenwasserstoff.

Von

ALPH. DUPASQUIER.

(Compt. rend. Avril 1842. p. 511.)

In den neuesten Druckschriften, in denen von Auffindung des Arseniks durch den Marsh'schen Apparat die Rede ist, selbst in denen, die seit dem der Paris. Academie der Wissenschaften über diesen Gegenstand vorgelesenen Berichte erschienen sind, heisst es: man könne Zink oder Eisen zur Entwickelung von Wasserstoff anwenden, vorausgesetzt, dass man durch einen vorgängigen Versuch sich überzeugt habe, dass diese Metalle keine Arsenikflecken geben. Der Gebrauch, das Zink anzuwenden, hat immer die Oberhand gehabt, ohne dass man jedoch sich Rechenschaft über diesen Vorzug gegeben hätte. Ist nun aber diese Ausdehnung, welche die speciellen Arbeiten in gerichtlicher Medicin und chemischer Analyse gelassen haben, dass man Zink oder Eisen anwenden könne, wohl begründet? Sollten nicht Unannehmlichkeiten oder selbst Irrthümer entstehen können, wenn man das Eisen dem Zink substituirt, was doch möglicherweise dann geschieht, wo die Kunstverständigen Mangel an hinreichend reinem Zink leiden?

Diese Frage, schien mir, müsse nothwendig durch Versuche entschieden werden. Die gewonnenen Resultate haben gezeigt, dass sie nicht ohne einige Wichtigkeit war. Aus den über diesen Gegenstand von mir angestellten Untersuchungen kann man nun folgende Schlüsse ziehen:

1) Wenn man Wasserstoff mittelst Schwefel- oder Salzsäure auf Eisen (kleinen Nägeln, Nadeln, Draht oder Eisenfeile) entwickelt, so brennt dieses Gas, das einen metallischen Geruch hat, mit einer Flamme, die am Umkreise gelb, in der Mitte grün ist, und giebt Flecken von Rostfarbe, bisweilen röthlicher, mit einem irisirenden Metallglanze, dem des Eisens sehr ähnlich, und zwar geschieht diess so lange, als die Säure noch auf das Metall einwirkt. Diese Flecken sind gemeiniglich mit

Chlorwasserstoffsäure etwas leichter zu erhalten als mit Schwefelsäure.

2) Die Flecken, welche das Eisen liefert, sind nicht blos, wie Hr. Liebig meinte, das Resultat einer Zersetzung von kleinen, mechanisch mit dem Gasstrome fortgerissenen Tröpfchen des Eisensalzes durch den Wasserstoff, denn sie erzeugen sich in eben so reichlichem Maasse und das stets noch übelriechende Gas brennt mit gelber und grüner Flamme auch dann, wenn es in vier Flaschen mit Kalilösung gewaschen ist, wenn es ausserdem durch eine mit Amiant gefüllte Röhre ging und man sich durch verschiedene Mittel ausserdem noch überzeugt hat, dass es nicht die geringste Spur von schwefelsaurem oder chlorwasserstoffsaurem Eisenoxyd enthält.

3) Die Flecken, welche das Eisen liefert, werden hervorgebracht durch Verbrennung von Eisen- und Phosphorwasserstoff, welche mit dem reinen Wasserstoffe vermengt sind und auf welche das Kali ohne Einwirkung ist, während dasselbe vollständig den Schwefelwasserstoff, der sich etwa bildet, wie auch die Spuren von Eisensalzen, die der Gasstrom mit fortreisst, zurückbehält. Lässt man das mit Kalilauge gewaschene Gas mehrere Stunden lang in Salpetersäure von 45° treten, so findet man hernach in der Flüssigkeit ein wenig Eisen und Phosphorsäure.

Die Existenz von Eisenwasserstoff hat man vermuthet, aber nie durch Experimente nachgewiesen. Fourcroy nahm an, aber blos der Analogie nach, dass sich der Wasserstoff mit vielen Metallen verbinden könne; Vauquelin sagte, wie Hr. Pelouze erinnerte, dass das Eisen durch Wasserstoff aufgelöst werde, allein die einzige Thatsache, worauf er diese Meinung stützte, war folgende: Wenn man, sagt Vauquelin, eine Zeit lang Wasserstoffgas, welches auf Eisen entwickelt wurde, über dem Wasser einer pneumatischen Wanne aufgefangen hat, so nimmt dieses einen tintenartigen Geschmack an und am Ende bedeckt sich seine Oberfläche mit einem irisirenden Häutchen, welches bald ein wirklicher Rost wird (*Journ. de la Soc. des Pharmaciens de Paris. 2. année p. 241*). Der tintenartige Geschmack des Wassers, in welchem man eine Zeit lang Wasserstoff entbindet, welches auf Eisen gewonnen wurde, und die

Schicht von Rost, die sich auf der Oberfläche dieser Flü keit bildet, konnten viel natürlicher den mechanisch mit Strome fortgerissenen Theilen schwefelsaures Eisenoxyd geschrieben werden, die sich beim Waschen des Gases lösten. Das wenigstens ist die Meinung, die sich hierüb heute behauptet hat.

4) Die Bildung eines Eisenwasserstoffes ist ausserdem d andere Beweise festgestellt: so ist z. B. das mit Kali ge schene Gas ohne Einwirkung auf die Reagentien für E selbst wenn man es sich in denselben mehrere Stunden entwickeln lässt. Ferner wenn man die Flecken durch Sa tersäure oder durch die blosse Berührung von gasförmi Chlor, welches sie im Augenblicke verschwinden lässt, au so lassen sie einen trocknen Rückstand, welcher durch Cya senkalium blau und durch Schwefelammonium braun ge wird; eben so findet man das Eisen, wenn auch, wie zu muthen war, in sehr geringen Quantitäten, noch in den Lö gen der metallischen Salze wieder, welche durch den Ei und Phosphorwasserstoff zersetzt wurden, so wie auch in Lösungen von Brom, Chlor und Jod, welche gleichfalls zersetzende Kraft auf diese Gase ausüben.

5) Der Eisen- und Phosphorwasserstoff, die mit dem Eisen entwickelten Wasserstoffe vermengt sind, verhalten also zu den metallischen Lösungen, zu Chlor, Brom und wie die Wasserstoffverbindungen von Arsenik und Antimon z. B. zersetzen sie salpetersaures Silber, Goldchlorür und Salze des Quecksilbers, indem sie Silber, Gold und Queck im metallischen Zustande ausscheiden; so auch versetzen Chlor, Brom und Jod in den Zustand der Wasserstoffsä

6) Das Quecksilberchlorid zersetzt vollständig den Ei und Phosphorwasserstoff unter Bildung eines weissen oder g lich-weissen Niederschlages. Das in einer Lösung dieses Sa gewaschene Gas ist ohne Geruch, brennt mit einer leicht kaum gelblichen Flamme, zeigt durchaus keine Reaction m selbst unter Einwirkung des Lichtes auf salpetersaures Si und Goldchlorür, und giebt keine Flecken mehr; es ist re Wasserstoffgas. Unterbricht man einen Augenblick das Was in Quecksilberchlorid, so nimmt das Gas wieder alle seine heren Eigenschaften an, um sie wieder zu verlieren, wenn

die einer erneuerten Waschung unterwirft. Das Waschen mit Quecksilberchlorid liefert also ein sehr einfaches Mittel, um reinen Wasserstoff zu erhalten; der durch Zink gewonnene ist nie ganz rein, ich werde bald zeigen, warum, er kann übrigens durch dasselbe Mittel gereinigt werden. Das salpetersaure Silber- und Quecksilberoxyd zeigen eine ähnliche Einwirkung wie das Chlorid des letztern Metalles.

7) Wendet man statt des Eisens Stahl (engl. Stahldraht) an, so brennt das Gas mit einer gelben Flamme, ohne irgend einen Stich in's Grüne, es giebt viel weniger leicht Flecken und diese haben weit mehr das metallische Ansehen des Eisens, der Geruch des Gases ist weit eher empyreumatisch als metallisch. Es behält diesen ganz entschiedenen empyreumatischen Charakter, wenn es auch mit Silber- oder Quecksilbersalz gewaschen wird, und offenbar verdankt das Gas seine Eigenschaften der Bildung eines Kohlenwasserstoffes.

8) Aus dem Umstande, dass sich stets ein Eisenwasserstoff bildet, wenn man Schwefel- oder Salzsäure auf Eisen einwirken lässt, erhellt, dass man dieses Metall niemals in dem Apparate von Marsh anwenden darf.

9) Diese Ausschliessung des Eisens wird ausserdem noch durch den Umstand nothwendig gemacht, dass die Flecken, die von diesem Metalle herrühren, nach ihrer in Wahrheit schwierigen und unvollständigen Auflösung durch Salpetersäure eine Reaction geben, welche von weniger geübten Arbeitern mit derjenigen verwechselt werden kann, welche durch die Arsenikflecken hervorgebracht wird, wenn man ihre salpetersaure Auflösung mit ammoniakalischem salpetersaurem Silberoxyd behandelt.

10) Endlich ist es überhaupt von der höchsten Wichtigkeit, dass man das Eisen ganz aus dem Apparate von Marsh verbanne, aus dem Grunde, weil diess Metall beinahe vollständig der Bildung von Arsenik- und Antimonwasserstoff entgegenwirkt; denn gebraucht man wirklich eine arsenikhaltige Schwefelsäure, oder fügt man einige Tropfen einer Lösung von arseniger Säure (was in einem Zinkapparate schon grosse Flecken oder einen Ring von Arsenik liefert) hinzu, so erhält man blos rostige Flecken und keinen Arsenikring. Macht man denselben Versuch, indem man 25—50 Cgr. arseniger Säure in wäss-

riger Lösung hinzuschüttet, so erhält man in 2 oder 3 M
ten einige Flecken von etwas arsenigem Ansehen, aber
dieser ersten Reaction liefert das Gas nur Flecken von
oder Phosphor und keine Spur eines Ringes von Arsenik.
geachtet es mit der durch Alkoholflamme stark erhitzten
röhre in Berührung steht, so brennt das Gas doch an
der Röhre mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften. Fügt
in den Apparat zu dem Eisen ein Antimonsalz, so giebt
ganz ähnliche Resultate.

XXXVII.

Ueber die Einwirkung von Kaliumeisen
nür auf Jodsilber, welche ein sehr empf
liches photographisches Präparat liefe

Von

R. HUNT.

(Athenäum 1841. p. 597.)

Da sich der Verfasser mit Versuchen über die bes
photographische Zeichnung, welche durch Einwirkung jo
serstoffsaurer Salze auf geschwärztes Chlorsilber hervorg
wird, in der Absicht beschäftigte, das durch den Proces
stehende Jodid vom Papiere zu entfernen, hatte er Gelege
einige merkwürdige Veränderungen zu beobachten, welche
den vereinigten Einfluss des Lichtes und des Kaliumeisency
hervorgerufen wurden.

Er fand, dass, wenn man gewöhnliches photographisches
sich in der Sonne schwärzen lässt und dann langsam durch ei
wasserstoffsaures Salz darauf einwirkt, darnach aber, wenn
trocknet ist, mit Kaliumeisencyanür wäscht, es ausserord
empfindlich gegen das Licht wird, so dass es, einen A
blick dem Sonnenscheine ausgesetzt, vom Hellbraunen in
Schwarz übergeht. Bei weiterer Verfolgung dieses Res
entdeckte er, dass die Einwirkung auf reines Jodsilber
viel kräftiger ist, und so wurde es leicht ein sehr empfind
photographisches Papier anzufertigen. Das anempfohlene
fahren ist folgendes:

Stark geglättetes Druckpapier wäscht man mit einer Lösung von 1 Drachme salpetersaurem Silber auf 1 Unze destillirten Wassers, man trocknet es schnell und wäscht es mit derselben Lösung noch einmal. Darnach, wenn es getrocknet ist, taucht man es 1 Minute lang in eine Lösung von 1 Drachme Jodkalium in 6 Unzen Wasser, breitet es auf ein glattes Bret und wäscht es sanft, indem man reines Wasser darüber fliessen lässt, worauf man es bei gewöhnlicher Temperatur im Finstern trocknet. So zubereitetes Papier lässt sich aufbewahren, so lange man will, und ist in jedem Augenblicke viel empfindlicher als irgend ein photographisches Präparat, ausgenommen das Kalotypie, dem es völlig gleich kommt, wenn man es blos mit einer Lösung von 1 Drachme Kaliumeisencyanür in 1 Unze Wasser wäscht. Man kann dieses Papier auch gleich mit Kaliumeisencyanür waschen und im Finstern trocknen. In diesem trocknen Zustande ist es ganz unempfindlich, aber es wird im Augenblicke empfindlich, wenn man es blos mit etwas kaltem Wasser abwäscht. — Wieder unempfindlich wird das Papier, wenn man es mit der obigen Jodkaliumlösung wäscht, und von dem fixirten Bilde können viele Copien gemacht werden.

Darnach beschreibt der Verf. die Wirkung des Spectrums auf dieses Präparat und macht darauf aufmerksam, dass die grösste Wirkung durch die mindest brechbaren Strahlen hervorgerufen wird, wo aber alle Strahlen bis auf den äussersten rothen mit grosser Energie einwirken. Das Spectrum war in allen Fällen, vom einen zum andern Ende verschieden gefärbt, und es fand sich, dass die Farben aufgelegter Medien eine entsprechende Färbung zurückliessen, die aber leider sich abschwächten, als das Papier trocknete. Diese Resultate machen es noch wahrscheinlicher, dass wir im Stande sein werden, eventualiter photographische Bilder in ihren natürlichen Farben hervorzubringen; die auf diesen Papieren gebildeten Spectra waren alle umgeben durch einen begrenzten Raum, der vor dem Einflusse des zerstreuten Lichtes geschützt blieb und so einen neuen Beweis von der Wahrheit lieferte, die früher von Sir John Herschel und dem Verf. ausgesprochen wurde, dass eine Classe von Strahlen mit besonders negativen Eigenschaften von den Rändern der Sonne herkäme. Einige Spectra und zahlreiche Zeichnungen wurden vorgelegt.

XXXVIII.

Ueber einige Beispiele von gehemmter chemischer Einwirkung.

Von

E. A. PARNELL.

(Athenäum 1841. p. 624.)

Der Gegenstand dieser Abhandlung ist, zu den Umständen, welche die chemische Verwandtschaft modificiren oder hindern, eine Kraft hinzuzufügen, die durch die Anwesenheit des Wassers in der Zersetzungssphäre ausgeübt wird, welche von grosser Gewalt ist und deren Einwirkung bisher noch nicht erkannt wurde. Ihr Dasein wurde durch die Beobachtung entdeckt, dass gewisse Gase, und besonders Schwefelwasserstoff, auf die Körper, die sie bei Anwesenheit des Wassers mächtig afficiren, wenn sie vollkommen trocken sind, keinen Einfluss ausüben. So wurden Papiere, die mit Auflösungen von Blei-, Quecksilber- und Kupfersalzen getränkt waren, vor dem Einflusse des Schwefelwasserstoffes geschützt, wenn man sie vollständig trocken machte. Dass der Einfluss des Wassers, der eine Reaction dieser Körper auf einander gestattet, nicht blos auf Verminderung der Cohäsionskraft beruht (indem es entweder das Gas oder das Salz auflöst), wird durch mehrere Umstände dargethan. 1) Zeigt sich diese fehlende Einwirkung nicht bei allen Salzen. 2) Um die Einwirkung hervorzurufen, braucht das Wasser blos mit dem Salze verbunden zu sein und kann dann keine auflösende Kraft ausüben. 3) Befeuchtet man verschiedene Salze mit absolutem Alkohol, der sein sechsfaches Volumen Schwefelwasserstoff auflöst, so tritt doch keine Wirkung ein. Betrachtet man die Natur der Salze, auf welche das Schwefelwasserstoffgas unter diesen Bedingungen nicht einwirkt, so zeigt sich, dass die Function des Wassers, indem es diese Wirkung gestattet, darin besteht, dass es sich mit der Säure verbindet, die durch das Schwefelwasserstoffgas aus dem Salze frei wird. 1 Aeq. Wasser ist nicht immer genug für die Säure, denn alle wasserfreien Salze von Quecksilber, Kupfer und Blei liefern mit Schwefelwasserstoff 1 Aeq. Wasser. Die Einwirkung des Wassers kann man gewissermaassen mit der vergleichen, welche Schwefelsäure von verschiedener Stärke auf Eisen oder Zink

ausübt. Diese Metalle erleiden, wie bekannt, keine Veränderung in Vitriolöl, während doch in diesem Falle, wie in dem, wo trocknes schwefelsaures Blei dem trocknen Schwefelwasserstoffgase ausgesetzt wird, man sagen würde, es seien alle Erfordernisse einer Zersetzung gegeben. Aber in beiden Fällen muss Wasser hinzukommen, um eine Wirkung hervorzubringen, im einen Falle, um sich mit dem zu bildenden Zinkvitriol, im andern, um sich mit Schwefelsäure zu verbinden. Aber es giebt einige Salze dieser Metalle, auf welche Schwefelwasserstoff auch nicht einwirkt und deren Säure doch nur geringe Verwandtschaft zum Wasser zeigt, auf welche also diese Erklärung nicht passen will. Betrachtet man hier die Ursache der mangelnden Einwirkung, so muss man bedenken, dass Schwefel eigentlich ein schwaches Radical ist, und dass, wenn das Salz auflöslich ist und eine Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf das gelöste Salz stattfindet, eine Kraft in Thätigkeit gesetzt wird, welche über die Resultate der chemischen Reactionen grosses Gewicht besitzt, nämlich die Unlöslichkeit der Schwefelverbindung. Ausserdem, wenn auch Wasser gegenwärtig ist, mit dem sich die frei gewordene Säure verbinden kann, so folgt noch nicht, dass in dem einen Falle Zersetzung eintreten muss, weil in dem andern unter ganz anderen Kräften eine solche eintritt. Der Verf. schliesst mit der Mittheilung einer Erklärung der eigenthümlichen Reaction zwischen Kali und kohlensaurem Kalk, wenn wenig Wasser zugegen ist, welche von Liebig beobachtet wurde. Beide, Kali und kohlensaurer Kalk, haben grosse Verwandtschaft zum Wasser, aber von ihnen hat kaustisches Kali die grössere; hier ist Wasser genug, um den Forderungen des kohlensauren, nicht aber, um denen des kaustischen Kali's zu genügen. Das Resultat ist, dass sich kohlensaures Kali und kaustischer Kalk bilden.

XXXIX.

Ueber die verdampfende Kraft verschiedener Arten von Kohle.

Von

A. FYFE.

(Athenäum 1841. p. 364.)

Gute Versuche über die verschiedenen, zur Dampfentwickelung angewandten Kohlen hat man lange Zeit vermisst, — sehr widersprechende Resultate sind bisher gewonnen; theils sind die Versuche in kleinem Maassstabe angestellt, theils in Zusammenstellungen und Anwendungen, welche von dem grossen Maassstabe der gebräuchlichen Dampfmaschinen sehr abweichend waren.

Nach Despretz ist die höchstmögliche verdampfende Kraft einiger elementaren Stoffe folgende:

1 Pfd. Kohle verdampft Wasser von 32° 12,3 Pfd.,
1 — Wasserstoff — — — 37,0 —

weshalb das Vorwalten dieser Bestandtheile in den Brennmaterialien ihnen Werth und Kraft ertheilen müsste. Die Resultate zeigen jedoch, dass der Werth des angewandten Brennstoffes, wie in der That schon lange dargethan und besprochen ist, fast ganz allein von der Menge seines Kohlenstoffes abhängt. Die wichtigsten praktischen Resultate sind folgende:

Gute englische Backkohle. — 51 Pfd. Kohle verdampften 400 Pfd. Wasser; diess macht 7,84 Pfd. Wasser auf 1 Pfd. Kohle.

Gute schottische Kohle. 68 Pfd. Kohle verdampften 400 Pfd. Wasser. Diess macht 5,88 Pfd. Wasser auf 1 Pfd. Kohle.

Anthracitische Kohle. 407 Pfd. Kohle verdampften 3560 Pfd. Wasser. Diess macht 8,73 Pfd. Wasser auf 1 Pfd. Kohle.

Literatur.

Farbenchemie. 2. Thl.: Die Kunst zu drucken, gegründet auf das chemische Verhalten der Baumwollenfaser zu den Salzen und Säuren. Mit 116 gefärbten Probemustern, welche im Texte eingeklebt sind. Von Dr. F. F. Runge, ausserordentl. Prof. d. Technologie an d. Univ. zu Breslau. Berlin, Posen, Bromberg, bei Mittler. 1842. 8. 301 S. 5 Rthlr. A. u. d. T.:

Lehrbuch der prakt. Baumwollendruckerei nach chemischen Grundsätzen. Von Runge etc.

XL.

Ueber das Hämatoxylin.

Von

OTTO LINNÉ ERDMANN.

Das Campecheholz oder Blauholz (*Hämatoxylon campechianum L.*) ist bereits vor länger als 30 Jahren von Chevreul mit der bekannten Gründlichkeit dieses Chemikers untersucht worden *). Es gelang ihm, den darin enthaltenen Farbstoff krystallisirt darzustellen, indem er das eingetrocknete Wasserextract des Holzes mit Alkohol oder Aether auszog und den Auszug, nach Vermischung desselben mit Wasser, verdunsten liess. Chevreul nannte den krystallisirten Farbstoff *Hématine, Hämatin,* welcher Name später von Mehreren, um Verwechselungen mit dem Blutroth zu vermeiden, mit Beziehung auf den Namen der Stammpflanze, in *Hämatoxylin* abgeändert worden ist.

Chevreul scheint indessen das Hämatoxylin noch nicht im völlig reinen Zustande erhalten zu haben; überdiess beziehen sich die meisten seiner Angaben über das Verhalten des Farbstoffes gegen Reagentien nicht auf den reinen Farbstoff, sondern auf den wässrigen Auszug des Campecheholzes, dessen Verhalten von dem der Hämatoxylinlösung sehr bedeutend abweicht.

Ich habe das von Chevreul angewandte Verfahren zur Darstellung des Hämatoxylins fast ohne Abänderung beibehalten, nur wandte ich statt des Alkohols, der ein schwerer zu reinigendes Product liefert, Aether an. Um das Ausziehen des Holzes mit Wasser und die Abdampfung und Eintrocknung des Extractes zu ersparen, benutzte ich zur Gewinnung des Farbstoffes das im Handel vorkommende trockne Blauholzextract. Dieses wird gepulvert, mit einer bedeutenden Menge Quarzsand gemengt, um das Zusammenbacken des Extractes zu verhüten, und das Gemenge mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen Aether unter öfterem Umschütteln mehrere Tage zusammengestellt. Der Aether nimmt das Hämatoxylin nebst einer gewissen Menge anderer Substanzen auf und färbt sich braungelb. Die klare

*) *Ann. du museum d'hist. nat. 1811. Ann. de chim. 1812. Fevr.* Deutsch: Schweigger's Journ. f. Chemie u. Physik. Bd. IV. u. VIII.

Auflösung wird abgegossen, zur Wiedergewinnung des Aethers bis auf einen kleinen, fast sirupdicken Rückstand abdestillirt und letzterer, mit Wasser vermischt, in eine lose bedeckte Schale gegossen. Ohne den Zusatz von Wasser trocknet die Flüssigkeit zu einer gummiartigen Masse ein; hat man aber das Verhältniss des Wassers richtig getroffen, so schiesst das Hämatoxylin im Verlaufe einiger Tage in Krystallen an, die man ohne bedeutenden Verlust durch Waschen mit kaltem Wasser und Auspressen zwischen Fliesspapier von der braungelben Mutterlauge befreien kann. Die mit dem Waschwasser vereinigte Mutterlauge liefert, wenn sie der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, einen zweiten Anschuss von Krystallen. Auch das ausgezogene Extract enthält noch viel Hämatoxylin, und wenn man den abdestillirten Aether darauf zurückgiesst, so wird noch eine der ersten gleiche Menge von Hämatoxylin gewonnen. Aus 2 Pfd. Blauholzextract, die mit 10 Pfd. Aether wiederholt behandelt wurden, erhielt ich 3—4 Unzen Hämatoxylin.

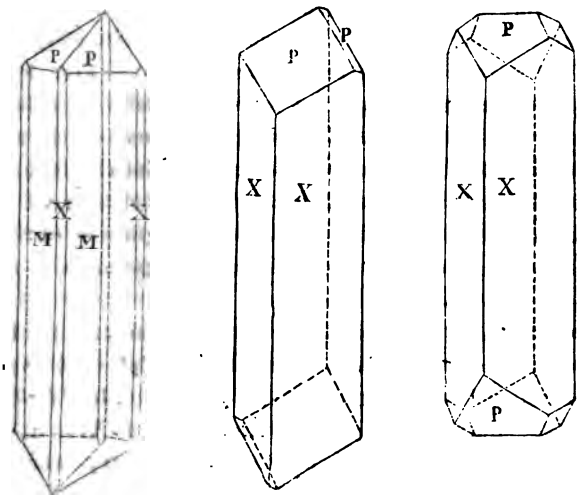
Das Hämatoxylin ist im reinen Zustande durchaus nicht roth; es ist an sich kein Farbstoff, sondern nur, wie das von Schunck *) entdeckte Lecanorin, das Orcin und selbst das Phloridzin, eine farbstoff*gebende* Substanz; es erzeugt die schönen Farben, welche damit hervorgebracht werden können, unter dem gleichzeitigen Einflusse der stärkeren Basen, besonders der Alkalien, und des Sauerstoffes der Luft. Hierbei erleidet es einen Verwesungsprocess (in dem bestimmten Sinne, welchen Liebig mit dem Worte verbindet), der in einigen Fällen bei der Bildung blauer und rother Producte stehen bleibt, in anderen aber fortschreitend die zuerst gebildeten farbigen Stoffe wieder zerstört und mit der Verwandlung des Farbstoffes in eine braune, in Wasser lösliche Substanz endigt, die Aehnlichkeit mit einigen Modersubstanzen besitzt. Dabei erinnere ich daran, dass auch das frische Campecheholz nur gelbroth erscheint, und dass die schwarzrothe Farbe, welche dasselbe allmählig, besonders äusserlich, annimmt, von der Einwirkung der Luft und der darin enthaltenen Substanzen auf das Holz herrührt.

Die Farbe der Krystalle des Hämatoxylins wechselt, je

*) Ann. d. Chemie u. Pharm. Febr. 1842.

ch der Grösse derselben, vom blassen Strohgelb bis zum Hoggelben, ohne alle Beimischung von Roth. Zerrieben, geben e ein weisses oder blassgelbes Pulver. Sie sind durchsichtig, sist stark glänzend und können bis zur Länge einiger Linen erhalten werden. Die Krystallform derselben ist von Hrn. mil Wolff in Berlin untersucht worden, welcher mir Folndes darüber mittheilte:

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.



„Die Säule scheint, mit dem Reflexionsgoniometer gemessen, nau rechtwinklig zu sein; zuweilen treten auch die Abstumngsflächen der Seitenkanten X sehr untergeordnet hinzu. Die digung hat, ungeachtet der rechtwinkligen Säule, ein durch- zwei- und eingliederiges Ansehen; sie zeigt eine augitare Zuschärfung, auf den Flächen der Säule gerade aufgesetzt. Neigungswinkel dieser Flächen sind nicht genau zu messen gen der zu geringen Grösse der Krystalle und wegen der Eithümlichkeit, dass fast alle Krystalle ihrer ganzen Länge nach renförmig durchbohrt sind. Die Neigung von P gegen die Axe rägt reichlich 45°; zuweilen ist die eine Fläche sehr vorherrend und die andere erscheint nur als Abstumpfung der einen ke; von den hinteren Flächen, welche mit jenen Flächen P vergliederiges Octaëder bilden würden, ist wenigstens an n zur Beobachtung vorliegenden Krystallen keine Spur zu

bemerken. — Einige andere Krystalle, die nicht aus der Auflösung wie die vorigen erhalten sind, zeigen eine a Combination von Flächen. Die herrschende Erscheinung i Fig. 2: eine schiefe Endfläche, auf einer Seitenkante g aufgesetzt, und die zugehörige des augitartigen Paares sehr tergeordnet hinzutretend, nie im Gleichgewicht. An einem ein Krystalle zeigte sich die Form Fig. 3, combinirt aus zwei Zus fungen des Endes, von denen aber wieder die eine Zuschä durchaus vorherrschte, während die anderen Flächen sehr und kaum mit der Loupe zu erkennen waren; die Neigun P, Fig. 3, gegen die Axe scheint der von P in Fig. 1 g zu sein, nach einer Messung zu urtheilen, die wegen der vollkommenheit der Krystalle keine grosse Genauigkeit zu — Es lässt sich also hiernach kaum mit Entschiedenhei stimmen, ob die Krystalle des Hämatoxylins, wie sie hier vorli dem zwei- und eingliederigen oder dem viergliederigen Sy angehören, obgleich die Endigung allerdings auf das e schliessen lässt."

Teschemacher hat früher die Krystallform eines H toxylins beschrieben, das krystallinisch gebildet in Camp holz vorkam und in Weingeist umkrystallisirt wurde (*Phil. III. p. 28.* Daraus: *Poggend. Annalen. Bd. XII. S.*

Nach Teschemacher scheint das Hämatoxylin zum gliederigen oder pyramidalen Systeme zu gehören. Er besc die Krystalle als rechtwinklige vierseitige Prismen mit ge Abstumpfungen der Seitenkanten, gerade angesetzten Endf und drei Flächen, welche die Kanten zwischen der Endf und den Seitenflächen ersetzen und sich gegen die Endfläche spective um 122° 10′; 118° 15′ und 116° 15° neigen.

Der Geschmack des Hämatoxylins ist intensiv süsshol und sehr lange im Munde anhaltend, ohne alle Beimischung adstringirendem oder bitterem Geschmacke. Die ganz ab chende Angabe Chevreul's, welcher das Hämatoxylin schwachem Geschmacke, etwas zusammenziehend, scharf bitter beschreibt, kann wohl nur in der Unreinheit des ve untersuchten Präparates ihren Grund haben.

In kaltem Wasser löst sich das Hämatoxylin nur lan und in geringer Menge auf. Die concentrirte Lösung zeigt blasse Strohfarbe. In der Siedehitze löst es sich sehr reic

: gelber Farbe auf. Beim Erkalten krystallisirt das Hämaylin sehr leicht, wobei es, je nach der Concentration der Lög, wie man weiter unten sehen wird, verschiedene Mengen Krystallwasser aufnimmt. Beim Umkrystallisiren muss die össte Sorgfalt darauf verwandt werden, dass die Flüssigkeit ht mit freiem oder kohlensaurem Ammoniak in Berührung mmt; durch die geringste Spur von Ammoniak wird die Flüskeit gelbroth gefärbt, man muss deshalb ausgekochtes Wasr zur Auflösung anwenden und die Lösung in einer reinen osphäre vornehmen; etwas Tabakrauch, welcher eine dünne ıicht der Flüssigkeit trifft, reicht hin, ihr eine Purpurfarbe ertheilen. Setzt man die Lösung der freien Luft aus, so bt sie sich vom Rande aus allmählig roth. Diess geschieht r nicht, wenn man zu einer über Quecksilber in einer Glocke ndlichen Hämatoxylinlösung reines Sauerstoffgas oder durch Chlorcalciumrohr geleitete, folglich ammoniakfreie Luft treten st. Auch entfernt von Wohngebäuden, in der Luft eines rtens, sah ich die Röthung der Hämatoxylinlösung vor sich en. Wir haben daher in der Lösung des Hämatoxylins das pfindlichste Reagens für Ammoniak und das leichteste Mittel, von der Anwesenheit des Ammoniaks in der Atmosphäre überzeugen. In noch höherem Grade als die Auflösung gt das feste Hämatoxylin im feuchten Zustande diese Empfindlichkeit für die Einwirkung des Ammoniaks. Die aus der ssigkeit genommenen, noch feuchten Krystalle laufen gehnlich sehr schnell röthlich an, wenn man sie in der Luft s Laboratoriums offen liegen lässt; dagegen lassen sie sich ır gut zwischen Fliesspapier trocknen, ohne sich zu färben, die in das Papier eingesogene Lösung, indem sie sich röt, die Einwirkung der ammoniakhaltigen Luft auf die Krylle hindert.

Zum Filtriren der Lösung des Hämatoxylins muss ein von lk u. s. w. ganz freies Papier angewandt werden; bei Betzung von gewöhnlichem Druckpapier nehmen die zuerst durchhenden Portionen der Flüssigkeit eine dunkle Färbung an, ahrscheinlich veranlasst durch den Gehalt des Papiers an basehen Stoffen. Bei dem schwedischen Filtrirpapier findet ses nicht statt.

Ist die Lösung des Hämatoxylins durch den Einfluss von

Basen und Sauerstoff gefärbt worden, so liefert sie auch mehr oder weniger dunkel rothgelb oder braungelb gefärbte Krystalle. Man kann diese Färbung wieder vernichten, indem man durch die heisse Lösung etwas Schwefelwasserstoffgas leitet; das Hämatoxylin krystallisirt dann nach dem Erkalten ungefärbt; diess ist die unter Anderen von Kuhlmann beobachtete angebliche Reduction des Farbstoffes, auf welche ich am Schlusse dieser Abhandlung zurückkommen werde.

In Alkohol und Aether, leichter in ersterem, ist das Hämatoxylin löslich. Aus der mit Wasser vermischten Aetherlösung wird es beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt erhalten; die Lösung in wasserfreiem Aether hinterlässt das Hämatoxylin als eine gummiartige Masse.

Wird das Hämatoxylin in einem verschlossenen Glase dem Sonnenlichte ausgesetzt, so färbt es sich an der dem Lichte zugekehrten Seite röthlich; am auffallendsten tritt die Röthung bei dem Pulver ein. Diese Farbenveränderung erfolgt sowohl in zugeschmolzenen Röhren als im luftleeren Raume; wenn dabei eine Zersetzung erfolgt, so kann sie nur sehr partiell sein; wenigstens fand ich die Zusammensetzung des durch das Licht gerötheten Hämatoxylins nicht von der des farblosen verschieden.

Die wässrige Lösung des Hämatoxylins nimmt im Lichte eine tiefere gelbe Farbe an, röthet sich aber nicht.

Beim Erhitzen im Glasröhrchen zersetzt sich das Hämatoxylin unter Zurücklassung von vieler Kohle, ohne Spuren von Sublimation. Mit Kali erhitzt, liefert es kein Ammoniak; es gehört also zu den stickstofffreien Pflanzenstoffen, und die von Chevreul bemerkte Ammoniakentwickelung beim Erhitzen muss wohl der Unreinheit des angewandten Präparates zugeschrieben werden.

Das so eben beschriebene krystallisirte Hämatoxylin ist wasserhaltig. Es beginnt schon bei niederen Temperaturen Krystallwasser abzugeben; grössere Krystalle werden in unvollkommen verschlossenen Gläsern leicht trübe, indem sie Wasser zu verlieren scheinen, wenn nicht diese Erscheinung vielleicht auf einer Umsetzung in der Lage der Theilchen beruht. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure, so wie in der trocknen Luft über Schwefelsäure, fangen die Krystalle sehr bald an zu verwittern und geben nach und nach den grössten Theil ihres

'assers ab. Die Trocknung erfolgt vollständig bei 100 bis 0°. Erhitzt man das krystallisirte Hämatoxylin sogleich f 100°, so schmilzt es in seinem Krystallwasser zu einer hlichen Masse, die aber beim Zerreiben ihre Farbe fast ständig wieder verliert. Am besten beginnt man das Trock- n bei 60—70° und steigert nur allmählig die Temperatur er 100°.

1,423 Gr. der oben beschriebenen Krystalle verloren beim hitzen bis zu 109° im luftleeren Raume 0,233 Gr. = 16,37 .C. Wasser.

1,449 Gr., bei 100° getrocknet, verloren 0,2393 Gr. = 6,51 p. C. Wasser.

1,479 Gr., bis 125° erhitzt, wobei das Pulver an den Wänden des Kölbchens eine Fleischfarbe annahm, verloren 0,238 r. = 16,09 p.C. Wasser.

Immer zeigte sich, dass 11—12 p. C. Wasser sehr leicht ntwichen, während die letzten Antheile längerer Zeit und ei- er höhern Temperatur, selbst bei anhaltendem Auspumpen der uft, bedürfen.

1) 0,845 Gr., bei 100° getrocknet, gaben:
0,354 Wasser = 4,65 p.C. H,
1,958 Kohlensäure = 63,19 — C.

2) 0,649 Gr. von einer andern Bereitung, bei 100° ge- ocknet, gaben:
0,275 Wasser = 4,70 p.C. H,
1,514 Kohlensäure = 63,62 — C.

3) 0,472 Gr. (einer dritten Bereitung) gaben:
0,200 Wasser = 4,69 p.C. H,
0,103 Kohlensäure = 63,72 — C.

4) 0,487 Gr. derselben Bereitung gaben:
0,2055 Wasser = 4,68 p.C. H,
0,137 Kohlensäure = 63,66 — C.

5) 0,581 Gr., bei 110° getrocknet (vom Lichte geröthet), aben:
0,235 Wasser = 4,70 p.C. H,
1,230 C = 63,17 — C.

Aus diesen Zahlen lässt sich folgende Formel berechnen

		In 100 Th.: Ber.	Gef. Mittel.
C_{40}	= 3000,00	63,66	63,47
H_{34}	= 212,15	4,50	4,68
O_{15}	= 1500,00	31,84	31,85
	4712,15	100,00	100,00.

Der gefundene Wassergehalt entspricht 8 At.

		Ber.	Gef. Mittel.
1 At. Hämatoxylin	4712,15	—	—
8 — Wasser	899,84	16,03	16,32
	5611,99.		

Zur Controle wurde lufttrocknes krystallisirtes Hämatoxylin analysirt.

0,597 Gr. gaben 0,311 Wasser und 1,177 Kohlensäure.

		Ber.	Gef.
C_{40}	= 3000,00	53,45	53,78
H_{50}	= 311,98	5,55	5,78
O_{23}	= 2300,00	41,00	40,44
	5611,98	100,00	100,00.

Ausser dem so eben beschriebenen Hydrate habe ich noch ein zweites untersucht, was ich zuerst zufällig erhielt, als ich eine Lösung von Hämatoxylin, die etwas geröthet war, mit Schwefelwasserstoffgas in der Wärme behandelt hatte. Das Schwefelwasserstoffgas ist aber dabei ganz unwesentlich. Man erhält dieses zweite Hydrat jedesmal, wenn man eine bei Siedehitze gesättigte Lösung von Hämatoxylin in einer verkorkten Flasche erkalten lässt. In diesem Falle scheidet sich das Hämatoxylin erst längere Zeit nach dem vollständigen Erkalten in hellgelben, zu harten Krusten vereinigten, körnigen, aber der Form nach nicht bestimmbaren Krystallen aus. Diese Krystalle sind weit empfindlicher gegen die Einwirkung des Lichtes als das zuerst beschriebene Hydrat. Sie nehmen schon am gewöhnlichen Tageslichte sehr bald eine blasse Fleischfarbe an; im directen Sonnenlichte erfolgt die Veränderung der Farbe in wenigen Minuten. Diese Röthung hängt nicht mit einem Verluste von Wasser zusammen. Die Krystalle verwittern selbst beim Stehen über Schwefelsäure bei der gewöhnlichen Temperatur nicht.

0,744 Gr. lufttrockner Krystalle gaben:
0,340 Wasser = 5,07 p.C. H,
1,628 Kohlensäure = 59,67 — C.

0,536 Gr. gaben:
0,240 Wasser = 4,97 p.C. H,
1,175 Kohlensäure = 59,78 — C.

0,581 Gr. von einer andern Bereitung, welche eine über Schwefelsäure gestanden hatte, gaben:
1,278 Kohlens. = 59,70 p.C. C,
0,263 Wasser = 5,02 — H.

ess entspricht sehr nahe der Formel:

	Ber.	Gef. Mittel.
C_{40} = 3000,0	59,41	59,71
H_{40} = 249,6	4,95	5,02
O_{18} = 1800,0	35,64	35,26
	100,00	100,00,

ämatoxylin mit 3 At. Wasser. Hiernach müsste die Ver- ; beim Trocknen 6,6 p.C. Wasser abgeben.

688 Gr., welche einige Stunden über Schwefelsäure gestan- en, verloren bei 100° nur einige Mgr. Wasser; beim Erhitzen 120° begann die Substanz zusammenzubacken und eine röth- arbe anzunehmen, sie musste deshalb herausgenommen rrieben werden, wodurch der Versuch ungenau wurde. hliche Farbe verschwand beim Zerreiben und schien nur r beginnenden Schmelzung herzurühren. Der gesammte ıtsverlust betrug 0,043 Gr. = 6,25 p.C.

578 Gr. der getrockneten Substanz gaben bei der Ver- ıg:
0,244 Wasser = 4,69 p.C. Wasserstoff,
1,354 Kohlensäure = 63,88 — Kohlenstoff,
stimmend mit der oben gefundenen Zusammensetzung des ıxylins.

s ist mir nicht gelungen, die Formel des Hämatoxylins die Bestimmung seines Atomgewichtes zu controliren.

as Verhalten des Hämatoxylins gegen die Reagentien zeigt e sehr bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten.

Die Säuren, mit Ausnahme der kräftig oxydirenden, äussern nur eine verhältnissmässig geringe Wirkung auf das Hämatoxylin. In verdünnter *Schwefelsäure* löst es sich mit gelbrother Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser gelb wird. Der grösste Theil des Hämatoxylins krystallisirt unverändert aus der erkaltenden Lösung, doch bleibt die Mutterlauge roth gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Hämatoxylin in der Kälte mit braungelber Farbe, wie es scheint ohne wesentliche Veränderung auf. Wird die Lösung sogleich mit Wasser verdünnt, so zeigt sie gegen Kali dasselbe Verhalten wie eine wässrige Hämatoxylinlösung. Hat man sie aber längere Zeit, besonders in der Wärme, stehen lassen, so giebt sie beim Sättigen mit Kali einen bräunlichen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Bei stärkerem Erhitzen des Hämatoxylins mit Schwefelsäure wird dasselbe in eine schwarze, in verdünnter Schwefelsäure unlösliche, in reinem Wasser aber mit brauner Farbe etwas lösliche Substanz verwandelt.

Salzsäure färbt sich mit Hämatoxylin purpurroth, beim Abdampfen giebt die Lösung unverändertes Hämatoxylin.

Salpetersäure, sehr verdünnt, röthet die Hämatoxylinlösung. Im concentrirten Zustande zerstört sie dasselbe, selbst in der Kälte, unter heftigem Aufbrausen. Aus der gelben Flüssigkeit krystallisirt beim Abdampfen Kleesäure.

Chromsäure giebt mit dem Hämatoxylin heftiges Aufbrausen und löst es zu einer braunen Flüssigkeit auf, in der kein Hämatoxylin mehr enthalten ist.

Chlor, in eine Lösung von Hämatoxylin geleitet, zerstört dasselbe sehr bald und bildet damit eine gelblich-braune Flüssigkeit, welche beim Abdampfen dunkelbraungelb wird, schwarze Häute absetzt, aber keine krystallisirbare Substanz liefert. Der gebildete Absatz löst sich in Kali und Ammoniak und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren nicht niedergeschlagen. Die mit Essigsäure angesäuerte Lösung giebt mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen braunen schleimigen Niederschlag, der nach wochenlangem Aussüssen noch das Waschwasser bräunlich färbt.

Mit *Hausenblasenauflösung* giebt das Hämatoxylin eine schwache weissliche Fällung, die beim Erhitzen verschwindet und nach dem Erkalten mit grauer Farbe wieder zum Vorschein kommt.

Die Erzeugung der blauen und rothen Farben, welche das Hämatoxylin liefert, geht, wie schon im Eingange erwähnt, unter dem gleichzeitigen Einflusse der Basen und des Sauerstoffes vor sich. Ohne Luftzutritt giebt das Hämatoxylin mit mehreren Basen ungefärbte Verbindungen.

Barytwasser giebt mit der Lösung des Hämatoxylins in luftfreiem Wasser im ersten Augenblicke einen weissen oder blassblauen Niederschlag, der aber bald an der Luft dunkelblau und später braunroth wird. Durch Zersetzung des braunrothen Productes mit Schwefelsäure erhält man eine braunrothe Flüssigkeit, welche ein Oxydationsproduct des Hämatoxylins enthält. Bei der Auflösung der rothen Barytverbindung in Säuren entwickelt sich keine Kohlensäure.

Kali färbt die Auflösung des Hämatoxylins sogleich veilchenblau, kann aber die Luft zutreten, so verändert sich diese Farbe zuerst von den Rändern des Gefässes aus in Purpurroth, darauf in Braungelb und zuletzt in ein schmuziges Braun. Man kann diese Veränderungen am besten auf einer Porcellanschale beobachten, auf deren Boden man eine dünne Schicht von Hämatoxylinlösung mit etwas Kali versetzt. Bringt man die Hämatoxylinlösung in einer Glocke über Quecksilber bei abgehaltener Luft mit Kali zusammen, so tritt nur eine helle veilchenblaue Färbung ein, und ich glaube fast, dass bei völligem Ausschlusse des Sauerstoffes gar keine Färbung stattfinden würde. Lässt man Luft hinzutreten, so wird der Sauerstoff, wie schon Chevreul bemerkt hat, mit grosser Lebhaftigkeit vollständig absorbirt. Durch vorsichtiges Hinzulassen von Sauerstoff in die Glocke kann man nach Willkühr die verschiedenen, an freier Luft nach einander erscheinenden Farben festhalten. Es ist mir indessen nicht gelungen, eins der verschiedenen Producte, welche sich bei der Oxydation des Hämatoxylins unter dem Einflusse des Kali's bilden, zu isoliren. Am leichtesten würde man die blaue Kaliverbindung erhalten können, die in absolutem Alkohol unlöslich ist und in schwarzblauen Flocken sich ausscheidet, wenn eine Lösung von Hämatoxylin in Alkohol mit einer Kalilösung in absolutem Alkohol an der Luft zusammengebracht wird. Kohlensäure scheint sich bei der Oxydation des Hämatoxylins unter dem Einflusse des Kali's nicht zu bilden; die erwähnte blaue Kaliverbindung löst sich in Säuren ohne Brausen,

enthält also kein kohlensaures Kali beigemengt. Das braune Endproduct wird durch Säuren nicht ausgefällt. Schwefelsaures Kupferoxyd, zu der mit Essigsäure versetzten Lösung desselben gebracht, giebt einen schleimigen, sehr schwer auszuwaschenden braunen Niederschlag, ähnlich dem aus der gechlorten Flüssigkeit erhaltenen.

Kohlensaures Kali wirkt ähnlich dem reinen, aber weit weniger kräftig, die anfangs blass-violette Mischung wird allmählig roth und zuletzt braun. In sehr concentrirter Lösung bildet sich ein brauner flockiger Niederschlag.

Essigsaures Bleioxyd, sowohl neutrales als basisches, giebt mit der Hämatoxylinlösung einen vollkommen weissen Niederschlag, der sich aber an der Luft sehr schnell unter Sauerstoffaufnahme blau färbt und getrocknet dunkelblau erscheint. Auch bei dieser Oxydation des Hämatoxylins wird keine Kohlensäure gebildet, der in kohlensäurefreier Luft schnell gewaschene blaue Niederschlag braust mit Säuren nicht auf.

Salpetersaures Silberoxyd wird vom Hämatoxylin fast augenblicklich, selbst bei niedriger Temperatur, reducirt, wobei die Lösung, aus welcher das metallische Silber sich abgesetzt hat, eine gelbe Farbe annimmt. Die gelbe Flüssigkeit wird durch Ammoniak nicht wieder roth, mit Kali nimmt sie eine etwas dunklere braune Färbung an. Nach Entfernung des überschüssigen Silbersalzes trocknet sie zu einer gelbbraunen, nicht krystallinischen Masse ein.

Goldchlorid wird allmählig reducirt, beim Erwärmen geschieht die Ausfällung des Goldes augenblicklich.

Mit *Platinchlorid* erfolgt keine Zersetzung.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erleidet nur eine unvollständige Reduction.

Quecksilberoxyd wird beim Erwärmen mit der Hämatoxylinlösung schwarz.

Quecksilberchlorid bleibt unverändert.

Bleioxyd färbt sich mit der Lösung des Hämatoxylins zuerst blau, bei längerem Stehen grau, indem metallisches Blei reducirt wird.

Schwefelsaures und *essigsaures Kupferoxyd* geben anfangs schmuzig grünlich-graue Niederschläge, die sich aber sehr schnell schön dunkelblau mit kupferigem Scheine färben.

› getrockneten Niederschläge erscheinen bronzefarben, metal-
›h glänzend.

Zinnchlorür giebt einen rosenrothen, sich nicht verändern-
› Niederschlag.

Eisenalaun erzeugt erst nach einiger Zeit einen geringen
›warzvioletten Niederschlag.

Chlorbaryum färbt sich roth und giebt nach einiger Zeit
›en rothen Niederschlag.

Alaun giebt eine hellrothe Färbung, bringt aber *keinen* Nie-
rschlag hervor.

Wirkung des Ammoniaks auf das Hämatoxylin.

Eine der interessantesten Veränderungen erleidet das Hä-
›toxylin unter dem gleichzeitigen Einflusse des Ammoniaks und
› Sauerstoffes. Wird Hämatoxylin unter eine geräumige Glocke
stellt, unter welcher sich zugleich eine Schale mit Ammo-
›kflüssigkeit befindet, so färbt es sich dunkel purpurroth, ohne
›ach bedeutend sein Gewicht zu vermehren. Die Einwirkung
›ibt unvollständig. Uebergiesst man dagegen Hämatoxylin mit
›esrigem Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschusse, so
›t es sich mit anfangs rosenrother, später prachtvoll purpur-
›ber Farbe auf. Hat man dabei die Luft abgehalten, bringt
›n z. B. das Hämatoxylin in Ammoniakflüssigkeit, die über
›ecksilber abgesperrt ist, so erhält sich die helle Purpurfarbe
› Lösung unverändert. Lässt man das Ammoniak aus der-
›ben im luftleeren Raume über Schwefelsäure abdunsten, so
›ystallisirt unverändertes Hämatoxylin heraus, die Mutterlauge
›ibt aber tief roth gefärbt. Auch die in der Wärme bereitete
›sung des Hämatoxylins in Ammoniakflüssigkeit verhält sich
› gleiche Weise. Wird aber die ammoniakalische Lösung der
›ft ausgesetzt, so absorbirt sie Sauerstoff, und zwar um so
›cher, je mehr freies Ammoniak vorhanden ist. Die Flüssig-
›it wird anfangs immer tiefer roth, zuletzt fast undurchsichtig
›warzroth.

Versetzt man die ammoniakalische Lösung, so lange sie
›ch rein purpurfarbig ist, mit Essigsäure, so wird sie gelb,
›ibt aber keinen Niederschlag. Hat dagegen die Lösung un-
› dem Einflusse der Luft und des Ammoniaks bereits eine
›nkiere kirschrothe Farbe angenommen und man versetzt dann

eine Probe derselben mit Essigsäure, so erhält man einen luminösen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhy Ersetzt man, sobald diese Reaction sich zeigt, vorsichtig mit Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses das abdun Ammoniak, so krystallisirt aus der Flüssigkeit eine Ammo verbindung in violett-schwarzen Körnern, die sich in W mit intensiver Purpurfarbe auflöst und deren Lösung mit ren, vorzüglich mit Essigsäure, den erwähnten braunrothe derschlag liefert. Ich will den Körper, welcher diesen derschlag bildet, *Hämateïn*, die Ammoniakverbindung *H teïn-Ammoniak* nennen, um an Phloridzeïn und Orceïn z innern, obwohl das Hämateïn nur hinsichtlich seiner Bil weise, keineswegs aber hinsichtlich seiner Zusammens den genannten Verbindungen analog ist.

Bei der Bildung des Hämateïns aus dem Hämatoxyl det keine Kohlensäurebildung statt. Die rothe Lösung gi Säuren kein Brausen. Ausserdem habe ich Hämatoxyl Ammoniak und Sauerstoff über Quecksilber zusammeng und nach beendigter Einwirkung Säure in die Glocke lassen, welche keine Kohlensäure austrieb.

Die Darstellung des Hämateïn-Ammoniaks gelingt a ten, wenn man sie mit nicht zu kleinen Mengen ausführt. übergiesst z. B. 20—25 Grm. Hämatoxylin in einer Por schale unter beständigem Umrühren mit so viel Ammoni sigkeit, als zur Auflösung erforderlich ist. So lange ein ser Ueberschuss von Hämatoxylin vorhanden ist, kann m Auflösung unbedenklich durch Anwendung gelinder Wär terstützen. In der Kälte erfolgt sie etwas langsam, da d matoxylin sich beim Uebergiessen mit Ammoniak in ein weiche Masse verwandelt. Die Auflösung wird nun unt terem Umrühren an der Luft stehen gelassen und ihr von Z Zeit in kleinen Portionen so viel Ammoniak zugesetzt, da beständig nach Ammoniak riecht. Wenn man versäumt, da dunstende Ammoniak zu ersetzen, ehe die Reaction be ist, so giebt die Flüssigkeit Krystalle von unverändertem matoxylin; die bei erneuertem Ammoniakzusatze wieder schwinden. Giesst man aber auf einmal zu viel Ammoniak so nimmt die Flüssigkeit an den Rändern eine braungelbe an, oder wird auch wohl durchaus braun und giebt dann

mateïn-Ammoniak. Bei angemessenem Zusatze von Ammo-
k tritt im Laufe von einigen Tagen die schon erwähnte dun-
-kirschrothe Färbung ein, wobei die Flüssigkeit, in Masse
chen, schwarz erscheint. Sie giebt jetzt mit Essigsäure Hä-
ein. Bald darauf erscheinen die körnigen Krystalle des Hä-
ein-Ammoniaks, die man durch schnelles Abfiltriren, Ab-
schen mit etwas kaltem Wasser und Auspressen zwischen
ier von der Mutterlauge trennt. Letztere wird am besten
leich mit möglichst wenig Essigsäure gefällt, um daraus Hä-
ein zu gewinnen. Das stark ausgepresste und von anhän-
der Mutterlauge befreite Hämateïn-Ammoniak wird mit Pa-
umwickelt und in trockner Luft getrocknet, wobei es sich un-
etzt erhält. In der Wärme würde es Ammoniak verlieren.

Lässt man die Mutterlauge, aus welcher das Hämateïn-
noniak krystallisirt ist, an der Luft verdunsten, so erstarrt
zuletzt zu einem Brei von rothschwarzen Körnern, die man
n Augenblick für einen neuen Anschuss von Hämateïn-Am-
ak halten kann, und zuletzt trocknet sie zu einer schwarz-
en, metallisch glänzenden, im durchfallenden Lichte rothen
se ein. Uebergiesst man diese mit Wasser, so löst sie
nur wenig mit gelber Farbe auf, sie hat alles Am-
iak verloren und ist fast vollständig in Hämateïn verwandelt.
aus der Mutterlauge ein neuer Anschuss von der Ammoniak-
indung erhalten werden, so muss man sie fortwährend am-
akalisch erhalten.

Kohlensaures Ammoniak giebt mit der Hämatoxylinlösung,
falls eine purpurrothe Flüssigkeit, die an der Luft blut-
und zuletzt braun wird, wenn das kohlensaure Ammo-
vorwaltet.

Hämateïn.

Im frisch gefällten Zustande erscheint das Hämateïn als
aufgequollener Niederschlag von rothbrauner Farbe, dem
Eisenoxydhydrats ähnlich. Beim Trocknen wird dasselbe
kelgrün, metallisch glänzend, in dünnen Schichten roth
chscheinend; das Strichpulver dagegen erscheint beständig roth-
un; je feiner die grüne Masse zerrieben wird, um desto hel-
und reiner roth wird die Farbe, der des Rotheisensteines

ähnlich. In kaltem Wasser ist das Hämateïn nur langsam löslich, leichter in siedendem, ohne sich jedoch beim Erkalten wieder auszuscheiden. Die Lösung hat eine gelbbraune Farbe. Dampft man die siedend bereitete Lösung schnell ab, so erscheinen an der Oberfläche metallisch glänzende schmuzig-grüne Blättchen von Hämateïn, die beim Umrühren untersinken und durch neue ersetzt werden. Die bis auf ein kleines Volumen abgedampfte Lösung liefert beim Erkalten krystallinische Körner von Hämateïn, oder sie erstarrt zu einer gallertartigen Masse von rothbrauner Farbe, in der sich beim Zerrühren in Wasser kleine glimmernde krystallinische Blättchen wahrnehmen lassen, die unter dem Mikroskope als durchsichtige abgerundete und übereinandergehäufte Schuppen von röthlicher Farbe erscheinen. In Alkohol ist das Hämateïn mit rothbrauner Farbe löslich und zwar in der Wärme wenig mehr als in der Kälte. In Aether löst es sich wenig mit bernsteingelber Farbe.

Beim Glühen giebt es eine voluminöse Kohle.

In Kali löst sich das Hämateïn mit blauer, an der Luft bald in Roth und Braun übergehender Farbe, in Ammoniak mit prächtig purpurrother Farbe auf, die bei Luftzutritt sich bald in Braun verändert. Das Hämateïn ist nicht stickstoffhaltig.

In Salpetersäure löst es sich anfangs mit purpurrother Farbe, die aber bald in Gelb übergeht. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst es sich zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser gelb wird. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt der grösste Theil wieder als hellbraunes Pulver nieder. Essigsäure löst das Hämateïn weniger reichlich auf als die Mineralsäuren.

1) 0,403 Gr. in Blättchen krystallisirtes Hämateïn, bei 100° getrocknet, gaben:

0,150 Wasser = 4,135 H,
0,928 Kohlensäure = 62,799 C.

2) 0,263 Gr. von einer andern Bereitung, in mikroskopischen Schüppchen, bei 100° getrocknet, gaben:

0,099 Wasser = 4,18 H,
0,607 Kohlensäure = 62,93 C.

3) 0,377 Gr., durch Essigsäure ausgefällt, bei 120° getrocknet, gaben:

0,149 Wasser = 4,18 H,
0,861 Kohlensäure = 62,83 C.

4) 0,596 Gr., durch Eintrocknen der wässerigen Lösung s Hämatein-Ammoniak im Vacuum und Abwaschen mit Was- erhalten, bei 120° getrocknet, gaben:

0,223 Wasser = 4,15 H,
1,370 Kohlensäure = 62,68 C.

Diese Zahlen führen auf die Formel:

		Ber.	Gef. Mittel.
C_{40}	= 3000,0	62,66	62,65
H_{30}	= 187,2	3,91	4,16
O_{16}	= 1600,0	33,43	33,19
		100,00	100,00.

Das Hämatoxylin nimmt hiernach unter dem Einflusse des moniaks 3 At. Sauerstoff auf, wovon 2 At. sich mit 4 At. sserstoff vereinigen und als Wasser austreten:

$$C_{40}H_{34}O_{15} + O_3 = C_{40}H_{30}O_{16} + H_4O_2.$$

Die Lösung des Hämateins, selbst wenn sie freie Essig- re enthält, giebt mit den Salzen des Bleioxyds und Kupfer- ds blaue Niederschläge.

Hämatein-Ammoniak.

Diese Verbindung erscheint dem blossen Auge als ein blau- warzes oder richtiger violettschwarzes körniges Pulver. Unter m Mikroskope erkennt man die Körner als durchsichtige violette seitige Prismen. In Wasser ist das Hämatein-Ammoniak ht mit intensiver Purpurfarbe löslich, mit Alkohol giebt eine braunrothe Lösung, die aber bei Wasserzusatz pur- roth wird. Beim Erhitzen bis auf 100° verliert das Hä- tein-Ammoniak Ammoniak und Wasser, es kann deshalb nur l gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet rden, und selbst hierbei wird es bisweilen, wenn es noch sehr cht war, theilweise zersetzt, so dass es beim Auflösen in wenig sser Hämatein zurücklässt, welches weit schwieriger in Was- r löslich ist. Um es unzersetzt zu erhalten, muss es, ehe s in den trocknen Raum gebracht wird, so stark als möglich wischen Papier ausgepresst werden. Im trocknen Zustande ndert es sich, unter eine Glocke über Schwefelsäure ge- acht, durchaus nicht; selbst im luftleeren Raume bleibt es un-

		Ber.	Gef. Mittel.
C_{40}	= 3000,0	56,29	56,26
H_{44}	= 274,5	5,15	5,17
N_4	= 354,0	6,64	6,82
O_{17}	= 1700,0	31,92	31,75
		100,00	100,00.

Hiernach nimmt 1 At. Hämateïn 2 At. Ammoniak und 1 At. Wasser auf, um Hämateïn-Ammoniak zu bilden. Da aber 2 At. Ammoniak 2 At. Wasser erfordern, um Ammoniumoxyd zu bilden, so muss das Hämateïn bereits 1 At. Wasser fertig gebildet enthalten und als

$$C_{40}H_{28}O_{15} + H_2O$$

betrachtet werden, das Hämateïn-Ammoniak aber als:

$$C_{40}H_{28}O_{15} + 2N_2H_8O.$$

Wollte man das Hämateïn zu $C_{40}H_{32}O_{16}$ berechnen, was mit den Analysen noch besser stimmt als die aufgestellte Formel, so würde das Hämateïn-Ammoniak $C_{40}H_{16}N_4O_{17}$ sein und 5,37 p. C. Wasserstoff enthalten müssen. Da aber die beiden ersten Analysen mit einem Präparate angestellt wurden, das unter dem Mikroskope keine Spur von Verunreinigung mit Hämateïn zeigte, sondern nur aus deutlichen Krystallen der Ammoniakverbindung bestand, so kann ich nicht glauben, dass dieselben, etwa vermöge eines erlittenen Ammoniakverlustes, einen zu geringen Wasserstoffgehalt geliefert haben. Auch stimmen die weiter unten angeführten Bleioxydverbindungen nicht mit der Formel $C_{40}H_{32}O_{16}$ überein.

Das Hämateïn-Ammoniak giebt mit den meisten Metallsalzen gefärbte Niederschläge, namentlich

mit essigsaurem Bleioxyd einen dunkelblauen Niederschlag,

mit Chlorbaryum eine dunkel purpurrothe Fällung, die sich an der Luft bald schmuzigbraun färbt;

mit salpetersaurem Silber erfolgt sogleich Reduction von metallischem Silber,

mit schwefelsaurem Kupferoxyd bildet sich ein blauer, in's Violette geneigter Niederschlag,

mit Zinnchlorür violetter Niederschlag,

mit salpetersaurem Quecksilberoxydul anfangs schwacher Niederschlag, später Reduction,

mit schwefelsaurem Zinkoxyd schmuzig-braunvioletter Niederschlag,

mit salpetersaurem Wismuthoxyd prachtvoll violetter Niederschlag,

mit Eisenalaun schwarzer Niederschlag,

mit Eisenchlorür violetter Niederschlag;

Quecksilberchlorid ist ohne Wirkung.

Kali löst das Hämateïn-Ammoniak mit blauer Farbe unter Austreibung des Ammoniaks auf.

Es liess sich erwarten, dass der mit Bleisalzen erzeugte blaue Niederschlag ein Mittel abgeben werde, um die gefundene Zusammensetzung der Ammoniakverbindung zu controliren. Diess fand sich jedoch nicht bestätigt. Beim Zusammenbringen der Lösung des neutralen Hämateïn-Ammoniaks mit neutralem essigsaurem Bleioxyd wurde die Flüssigkeit stets sauer, gleichviel, ob die Bleilösung in die Lösung des Ammoniaksalzes oder umgekehrt gegossen wurde, der Niederschlag musste also ein basisches Salz sein.

Beim Auswaschen der Niederschläge zeigte sich ferner, dass das Waschwasser nur in der ersten Zeit farblos ablief, bald aber bräunlich gefärbt. Diese Färbung nahm zu in dem Maasse, als der Niederschlag der Einwirkung von Feuchtigkeit und Luft ausgesetzt blieb. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass das Hämateïn unter dem Einflusse des damit verbundenen Bleioxyds in derselben Weise einen fortdauernden Verwesungsprocess erleidet, wie in Berührung mit den Alkalien. In der That verhielt sich das eingedampfte Waschwasser ganz der Lösung des Productes ähnlich, welches durch die oxydirende Wirkung der Luft bei Gegenwart von Alkalien auf Hämatoxylin entsteht; es wurde von Kali und Ammoniak nicht wieder blau oder roth gefärbt.

Um die Zusammensetzung der in der blauen Bleiverbindung enthaltenen organischen Substanz wenigstens ungefähr kennen zu lernen, wurde der Niederschlag von einer Bereitung nur oberflächlich gewaschen, getrocknet und analysirt.

0,512 Gr. gaben:

0,255 Bleioxyd und

0,066 Blei,

oder 50,78 p.C. Oxyd.

0,671 Gr. dieser Bleiverbindung gaben beim Verbrennen:

zersetzt. Dagegen wurde schon früher angeführt, dass die wässrige Lösung des Hämateïn-Ammoniaks beim freiwilligen Verdunsten an der Luft Ammoniak verliert und sich in Hämateïn verwandelt. Noch leichter erfolgt die Zersetzung beim Verdampfen der Lösung in gelinder Wärme, am schnellsten in der Siedehitze. Die leichte Zersetzbarkeit der Verbindung unter dem Einflusse des verdunstenden Wassers zeigt sich am auffallendsten, wenn man eine dünne Schicht der concentrirten wässrigen Lösung des Hämateïn-Ammoniaks in den luftleeren Raum über Schwefelsäure bringt. Nach kurzer Zeit ist mit dem verdunstenden Wasser das Ammoniak entwichen, der trockne Rückstand ist fast reines Hämateïn, das man durch Abwaschen mit etwas kaltem Wasser von noch anhängenden Spuren der Ammoniakverbindung trennen kann, welche der Zersetzung entgangen sind. Die mit 4) bezeichnete Analyse von Hämateïn war mit einem auf diese Weise dargestellten Präparate ausgeführt. Es gab mit Natronkalk und Platinchlorid nach der Methode von Varrentrapp und Will nur schwache Spuren von Ammoniakgehalt. Diese Erscheinung, das Eintreten einer Zersetzung in Folge der Verdunstung des damit verbundenen Wassers, steht, wie man sieht, in der Mitte zwischen den Fällen, wo eine Zersetzung durch rein mechanische Ursachen (Knallsilber, Jodstickstoff) hervorgerufen wird, und denen, wo eine Zersetzung eintritt in Folge des Impulses, welcher den Bestandtheilen einer Verbindung dadurch gegeben wird, dass sie in Berührung mit Stoffen kommen, die in einer chemischen Action begriffen sind (s. *Liebig's organ. Chemie in ihrer Anwendung auf Phys. u. Agricultur. S. 202* u. f.). Wenn beim Zusammenbringen der Brenztraubensäure mit kohlensaurem Silberoxyd das Entweichen der Kohlensäure begleitet ist von einer Zerlegung des Silberoxyds, dessen Sauerstoff mit der Kohlensäure zugleich entweicht, so ist diese Erscheinung ganz der Zerlegung des Hämateïn-Ammoniaks analog, bis auf den Unterschied, dass dort die Kohlensäure, welche dem Sauerstoffe des Silberoxyds ihre Bewegung mittheilt, unter dem Einflusse einer Säure sich entwickelt, während die Bildung des Wasserdampfes, dessen Bewegung sich auf das Ammoniak fortpflanzt, von einer chemischen Einwirkung unabhängig ist. Auch die Lösung des Hämateïn-Ammoniaks in absolutem Alkohol erleidet beim Verdun-

Eine andere Bereitung gab ein Product mit 50,57 p.C. Bleioxyd. Die organische Substanz lieferte bei der Analyse:

3,58 Wasserstoff,
59,40 Kohlenstoff.

Das Mittel beider Zahlen kommt der Formel $C_{40}H_{28}O_{17}$ nahe.

Dass der Kohlenstoff bei der Oxydation der Bleiverbindungen an der Luft nicht in Kohlensäure verwandelt wird, geht daraus hervor, dass die blauen Bleiverbindungen sich ohne Aufbrausen in Salpetersäure lösen.

Bei der Unmöglichkeit, diese Bleiverbindungen von constanter Zusammensetzung zu erhalten, hielt ich es für zwecklos, die Zahl der angeführten Analysen zu vermehren. Jedenfalls unterstützt die gefundene Zusammensetzung die Formel $C_{40}H_{28}O_{15}+H_2O$ des Hämateïns; die Formel $C_{40}H_{30}O_{15}+H_2O$ würde in dem wasserfreien Hämateïn 3,9 p.C. Wasserstoff voraussetzen, was sehr weit von den erhaltenen Mengen abweicht.

Schliesslich habe ich noch der angeblichen Reduction des Hämatoxylins durch Schwefelwasserstoff, Wasserstoff im Entwikkelungsmomente u. s. w. zu gedenken. Da das Hämatoxylin an sich nicht roth ist, so müssen sich die Angaben Kuhlmann's *) auf eine hämateïnhaltige Lösung des Farbstoffes beziehen. In der That wird eine unter Einfluss von Ammoniak und Sauerstoff geröthete Lösung von Hämatoxylin durch Schwefelwasserstoff bald entfärbt und giebt bei gehöriger Concentration fast vollkommen farblose Krystalle von Hämatoxylin. Leitet man ferner durch eine Auflösung von Hämateïn in Wasser Schwefelwasserstoff, so hellt sich ihre Farbe bedeutend auf und sie scheint kaum mehr Hämateïn zu enthalten. Indessen findet in der That bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf das Hämateïn keine Reduction zu Hämatoxylin statt. Lässt man die hell gewordene Flüssigkeit bei abgehaltener Luft verdunsten, so nimmt sie in dem Maasse, als das Schwefelwasserstoffgas entweicht, wieder ihre dunkle Farbe an; beim Eintrocknen erhält man einen Rückstand von Hämateïn und keine Spur von Hämatoxylinkrystallen. Das Schwefelwasserstoffgas wirkt also, wie schon Chevreul angegeben hat, nur wie jede andere schwache Säure, sie modificirt die Farbe, indem sie sich mit dem gerö-

*) Dies. Journ. II. 248.

theten Farbstoffe verbindet. Um noch mehr Gewissheit hierüber zu erlangen, zerlegte ich die blauen Niederschläge, welche durch Fällung von Hämateïnlösungen mittelst Kupfer- und Bleisalzen erhalten worden waren, so wie den an der Luft blau gewordenen Niederschlag, welcher durch Fällung von Hämatoxylin mit Bleizucker entstanden war, durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelkupfer und Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeiten erschienen hell gelbbraun. Beim Abdampfen hinterliessen sie sämmtlich Hämateïn, welches zu glänzenden grünen Krusten eintrocknete. Eben so wenig vermochte ich eine Reduction von Hämateïn durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu bewirken. Hämateïn-Ammoniak wurde in Schwefelwasserstoff-Ammoniak gelöst und die Lösung durch Salzsäure zersetzt und eingetrocknet. Sie lieferte Hämateïn. Was das Verhalten des Wasserstoffes im Entwickelungsmomente anbetrifft, so habe ich darüber nur einige oberflächliche Versuche angestellt, welche keine ganz positiven Resultate lieferten. Bringt man Hämateïn, in Wasser zerrührt, mit Zink und Salzsäure zusammen, so löst sich das Hämateïn allerdings bald mit hell gelbbrauner Farbe auf, und die Wasserstoffentwickelung scheint viel geringer zu sein, als man nach den angewandten Mengen von Zink und Säure erwarten sollte. Die helle bräunliche Flüssigkeit setzt nach dem Abfiltriren an der Luft bald eine kleine Menge eines violetten zinkhaltigen Niederschlages ab, indessen kann hierbei nur eine sehr geringe Sauerstoffabsorption stattfinden; die Luft in einer Glocke, in welcher ich die Lösung über Quecksilber stehen liess, verringerte ihr Volumen nicht merklich. Am meisten spricht für eine wirkliche Reduction des Hämateïns durch Wasserstoff der Umstand, dass die mit Wasserstoff in der oben angegebenen Weise behandelte Lösung des Hämateïns beim Versetzen mit Alkalien sogleich einen reichlichen, fast weissen oder doch sehr blassvioletten zinkhaltigen Niederschlag giebt, der erst an der Luft sich schmuzig-dunkelviolett färbt, ähnlich dem Niederschlage, welchen die Zinksalze mit dem Hämateïn-Ammoniak geben.

XLI.

Ueber die Indigprobe.

Von

HEINRICH SCHLUMBERGER.

(Im Auszuge a. d. *Bullet. de la Société industrielle de Mulhouse. No. 73.*)

Ich theile in diesem Aufsatze das Verfahren und die Resultate einer Indigprobe mit, deren ich mich, um den Werth der Indigosorten genau bestimmen zu können, bediente.

Im Allgemeinen besteht diese Probe darin, den Indigo in rauchender Schwefelsäure aufzulösen und die mit vielem Wasser versetzte Auflösung durch Chlorkalk zu entfärben, denn dieser wirkt nur auf den blau färbenden Stoff und nicht zugleich auch auf die fremdartigen Körper, welche der Indigo enthält, und da zur Entfärbung nöthige Menge Chlorkalk stimmt, wie ich später darthun werde, genau mit dem Gehalt an Farbstoff überein.

Die einzelnen Operationen in diesem Versuche sind folgende. Zuerst bereite ich mir eine Partie reinen Indigo oder Indigblau dadurch, dass ich den Schaum, der sich fortwährend auf dem durch Kalk und Eisenvitriol desoxydirten Küpenblau bildet, abschöpfe, mit einem Ueberschusse von verdünnter Salzsäure behandle, den Absatz wasche, bis alle löslichen Theile gelöst sind, hierauf trockne und den Indigo in wohl verschlossene Flaschen bringe, um ihn vor allen Veränderungen im Feuchtigkeitszustande zu schützen. Wenn man keine Küpen zu seiner Verfügung hat, so macht man ein Gemenge von 3 Th. gebranntem und gelöschtem Kalk, 3 Th. Eisenvitriol, 1 Th. mit Wasser fein geriebenem Indigo und 50 Th. Wasser. Man rührt dieses während einiger Stunden öfters um und lässt es sich setzen, um die helle Flüssigkeit abzugiessen. Diese wird stark mit einem Besen umgerührt, um sie in Berührung mit der Luft zu bringen, bis der ganze Indigo oxydirt und niedergeschlagen ist. Der erhaltene Niederschlag wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf gleiche Weise, wie ich es bei dem Küpenblau beschrieben habe, behandelt. Dieser reine Indigo dient mir in allen meinen Versuchen zur Norm und zum Vergleich der Resultate, welche die der Probe unterworfenen Indigosorten liefern. Angenommen, die Menge des Farbstoffes in dem reinen Indigo sei 100, so drücke ich den Werth des geprüften Indigo's durch

Zahlen aus, welche die Procente an reinem Farbstoffe angeben. Ich bediene mich gern bei jedem einzelnen Versuche zum Vergleich mit dem käuflichen des Normal-Indigo's, da man nicht gezwungen ist, die Auflösung des Chlorkalkes dem Gehalte nach vorher festzustellen, und ausserdem gewinnt auch der Versuch an Genauigkeit. In diesem Falle beruhen die Ursachen von der Verschiedenheit der Resultate auf Umständen, die stets dieselben bleiben, mag der Normal-Indigo, oder der Indigo, dessen Grad der Reinheit man sucht, angewandt werden.

Man wägt nun von jeder Indigosorte, die fein gerieben und gepulvert sein muss, 1 Gr. ab, bringt dieses in eine Schale von ungefähr 8 Cm. im Durchmesser, giesst 12 Gr. Nordhäuser Schwefelsäure zu, jedes vermittelst einer für diese Quantität abgemessenen Pipette. Dieses Gemenge wird nun zusammengerieben, die Schale 4 Stunden lang an einen 50—60°C. warmen Ort gestellt, oder, was für die Genauigkeit des Versuches noch besser ist, man setzt sie, wohl bedeckt, an einen 20—30°C. warmen Ort.

Unterdessen bereitet man so viele Gläser von 1 Litre Inhalt mit destillirtem Wasser vor, als man schwefelsaure Lösungen hat, und setzt zu jeder Indiglösung ihr gleiches Volumen Wasser aus dem Glase hinzu. Die Flüssigkeit erhitzt sich, man reibt sie von Neuem, setzt hierauf nach und nach Wasser hinzu, bis die Schale voll ist, giesst das Ganze in das Glas und spült die Schale mit einem Theile von dem Litre Wasser aus. Hierauf bereitet man eine Lösung von Chlorkalk, 1°B. stark, und verschafft sich eine Pipette, die zu 3 oder 4 Millilitern abgetheilt ist.

Die wohl umgerührte blaue Flüssigkeit des schwefelsauren Indigo's misst man hierauf in einer zu 100° eingetheilten Röhre, wie das Alkalimeter von Descroizilles ist, giesst hiervon einen Theil in eine Schale, rührt ihn um und setzt mit einem Male die ganze Menge von Chlorkalk, welche die abgemessene Pipette enthält, zu. Hat die Flüssigkeit unmittelbar eine grüne Färbung angenommen, so ist diess ein Zeichen von Ueberschuss an Chlorkalk, und man setzt nun gradweise schwefelsauren Indigo hinzu, bis man eine schwach olivengrüne Färbung erlangt hat. Man wiederholt nun den Versuch und giesst zu dem im ersten Falle für nöthig gefundenen Grade von schwefelsaurem

rem Indigo die Menge von Chlorkalk, damit mit einer einzigen Mischung, ohne dass ein Ueberschuss an Chlorkalk oder schwefelsaurem Indigo da ist, die Flüssigkeit jene Färbung erlangt hat. Wenn aber nach der ersten Mischung die Flüssigkeit eine blaue Färbung beibehalten hat, was ein Zeichen von Ueberschuss an schwefelsaurem Indigo ist, so nimmt man hiervon weniger Grade, bis ebenfalls mit einer einzigen Mischung die richtige Färbung erlangt worden ist.

Wenn man die einzelnen Indigproben auf diese Art behandelt hat, so stellt man folgende Berechnung an, um den wahren Werth des geprüften Indigo's zu erhalten; die Reichhaltigkeit des Indigo's steht im umgekehrten Verhältnisse mit der Menge von schwefelsaurem Indigo, welche zur Entfärbung angewandt wurde.

P sei die Zahl der Grade, welche zur Entfärbung von dem reinen schwefelsauren Indigo angewandt wurde.

C sei die Zahl der Grade, welche vom käuflichen Indigo hierzu angewandt wurden. So erhalten wir den Ansatz: C:P = 100:x, wo dann $\frac{100 \times P}{C} = x$ oder gleich der gesuchten Zahl der wahren, zum Versuche angewandten Grade ist, oder gleich der Menge des reinen Farbstoffes, welche 100 Theile des zur Probe genommenen Indigo's enthalten.

Wenn man z. B. fände, dass reiner Indigo 54 Th. seiner schwefelsauren Lösung braucht, um durch die bestimmte Menge Chlorkalk entfärbt zu werden, dagegen der zur Untersuchung genommene Indigo 64 Th. seiner schwefelsauren Lösung nöthig hätte, so würde, nach dem Ansatze 64:54 = 100:x, $\frac{100 \times 54}{64} = x$ oder gleich 84,5 sein, was die Menge von Indigblau anzeigt, welche 100 Th. des untersuchten Indigo's enthalten.

Es ist für die Genauigkeit des Versuches sehr wichtig, dass der reine Indigo und die der Probe unterworfenen Indigosorten denselben Feuchtigkeitsgrad besitzen; daher ist es gut, alle Proben, um alle Feuchtigkeits-Anziehung oder auch Austrocknung vor dem Wägen zu verhüten, sobald sie aus der Kiste genommen werden, in Glasflaschen zu verschliessen. Wenn eine Kiste mehrere Indigosorten, die nur in geringem Grade verschiedene Nüancen zeigen, enthält, so wählt man einzelne Stük-

ken aus, theilt sie in mehrere Partien, pulvert sie zusammen und nimmt dann das mittlere Resultat an. Wenn man aber, wie es sich zuweilen trifft, in einer Kiste Indigostücke von ganz verschiedenen Nüancen findet, so ist es besser, die so gemengten Sorten einzeln zu untersuchen.

Ich habe bis jetzt bei allen meinen Versuchen und Proben nur 12 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Indigo zu seiner Auflösung angewandt. Es würde vielleicht vortheilhafter sein, eine grössere Quantität, vielleicht 15 Th. Säure, anzuwenden, um unter allen Umständen die Bildung von Phönicinschwefelsäure oder von Indigpurpur völlig zu verhindern und den ganzen blau färbenden Stoff in Indigschwefelsäure zu verwandeln. Für diese Operation ist es daher sehr wichtig, dass die aus Indigo und Schwefelsäure bestehende Mischung gut zerrieben werde, um eine vollkommene Lösung des Indigo's zu erhalten.

Auch verdünne ich die Lösung sowohl des schwefelsauren Indigo's als auch die des Chlorkalkes, da der Versuch auf diese Weise den dabei stattfindenden Fehlern weniger ausgesetzt ist, als bei einer concentrirteren Lösung. Ausserdem ist es bei einer schwachen Bläuung der Flüssigkeit leichter, den Grad der Entfärbung, wo man dieselbe unterbrechen muss, zu erkennen.

Unreines oder Kalksalze enthaltendes Wasser bringt einen mehr oder minder starken Niederschlag des blau färbenden Stoffes, mit schwefelsaurem Indigo gemengt, hervor; man muss daher Regen- oder destillirtes Wasser anwenden.

Die letzte Stufe der Entfärbung oder der Punct, wo es zweckmässig ist, dieselbe zu unterbrechen, wird um so leichter erkannt, je reiner der Indigo und je vollkommener seine Lösung ist. Und in diesem Falle kann man sehen, wie empfindlich die Reaction des Chlorkalkes auf Indigo ist, denn eine mit Chlorkalk versetzte und gelb gefärbte Indiglösung, in welcher also ein Ueberschuss an Chlorkalk ist, wird durch einen einzigen Grad Indiglösung blau gefärbt, was ein Beweis ist, dass dieses Mittel noch das halbe Procent angiebt. Bei käuflichen Sorten des Indigo's ist es weniger leicht, den Punct, wo man mit der Entfärbung aufhören muss, festzuhalten, denn in diesem Falle nimmt die entfärbende Flüssigkeit eine Olivenfarbe

an und man muss 2—3° Indiglösung hinzusetzen, dass die gelbe Farbe in die blaue übergeht.

Ich habe die Methode, eine bestimmte Quantität des Chlorkalkes zu nehmen und die Menge des schwefelsauren Indigo's sich ändern zu lassen, aus dem Grunde dem umgekehrten Verfahren, wo eine bestimmte Menge des schwefelsauren Indigo's ist und eine sich vermindernde oder vermehrende des entfärbenden Stoffes, vorgezogen, weil die Flüssigkeit der Indiglösung mit vielem Wasser verdünnt werden kann und den Vortheil darbietet, dass die Grade grösser sind.

Chevreul hat schon in seinen Vorträgen über Chemie, auf Färberei angewandt, unter mehreren Untersuchungsmethoden für den käuflichen Indigo auch die vorgeschlagen, den Indigo in Schwefelsäure zu lösen und die blaue Lösung durch Chlorkalk zu entfärben; doch Chevreul glaubte, dass diese, obgleich leicht ausführbar, nicht absolute Resultate liefere, und dass, um sich mit Gewissheit des Werthes vom Indigo zu versichern, es nöthig sei, den einen Versuch durch den andern zu controliren.

Bevor ich daher diese eben beschriebene Prüfungsmethode des Indigo's annahm, musste ich die Genauigkeit derselben durch mehrere Proben prüfen, welche gegen mein Erwarten mir die günstigsten Resultate lieferten. Zu diesem Zwecke setzte ich Blauküpen an mit gereinigtem Indigo zu 100°, mit Indigo von Java zu 84,3° nach der Bestimmung durch Chlorkalk, endlich mit Indigo von Caracas zu 56°. Ich liess 1 Gr. von jeder dieser drei Indigosorten desoxydiren und auflösen durch 3 Gr. Eisenvitriol, 3 Gr. ungebrannten Kalk und 1000 Gr. Wasser. Die Färbung von kleinen baumwollenen Mustern in diesen Küpen lieferte Nüancen von grosser Verschiedenheit in Bezug auf die Intensität, welche im Verhältnisse zu stehen schien mit den durch die Prüfung mit Chlorkalk gefundenen Graden des Gehaltes. Auf gleiche Weise erhielt ich Farben von einer streng gleichen Aehnlichkeit in Bezug auf die Intensität, wenn ich dieselben Küpen mit mehr oder weniger Wasser nach dem Verhältnisse ihrer durch die Probe mit Chlorkalk gefundenen Reinheit und Reichthum an Farbstoff verdünnte. Die Küpe mit reinem Indigo enthielt z. B. 1756 Gr. Wasser, die mit Indigo von

Java 1506 Gr., und die mit Indigo von Caracas blieb mit Gr., wodurch die verschiedenen Massen von Wasser in selben Verhältnisse zu einander zu stehen kommen, wi Grade der Reinheit von den Indigosorten, nämlich wie 100: 56. Jede dieser Küpen enthielt also 17,56 Gr. Wasser fi den Grad Indigblau.

Indem ich 5 Gr. Javanischen Indigo zu 84,3° der heit, ferner 5 Gr. Indigo von Caracas zu 56° vermittelst Eisenvitriol und Wasser desoxydirte und auflöste, die klare sigkeit durch einen Luftstrom wiederum oxydirte, den ge Farbstoff mit verdünnter Salzsäure behandelte, endlich mit ser auswusch und hierauf trocknete, erhielt ich vom Javan Indigo 3½ Gr. Indigblau und vom Indigo von Caraca Gr. Indigblau. Obgleich der Eisenrückstand mit Wasser, Aetzkali alkalisch gemacht, gut ausgewaschen wurde, s hielt er nichtsdestoweniger eine grosse Quantität Indigo, Salzsäure behandelt, verloren diese Rückstände einen g Theil ihres Eisenoxyds, und es blieben Indigo enthaltende ter zurück, welche ich von Neuem mit Aetzkali und vitriol desoxydirte. Das aus dieser neuen Lösung niederge gene Indigblau gab, nachdem es auf dieselbe Weise, w es oben beschrieben habe, behandelt worden war, bei de vanischen Indigo 0,44 Gr. und bei dem Indigo von Caraca Gr. Farbstoff. Der Eisenrückstand von dieser zweiten D dation enthielt noch eine Partie Indigblau, welche jedoch beachtet wurde.

Nehmen wir nun das durch diese beiden Operatione wonnene Indigblau zusammen, so erhalten wir bei dem nischen Indigo 3,94 Gr., welche den 78,6 p.C. Indigbla sprechen. Wird nun der mit dem letzten eisenhaltigen stande verbundene Farbstoff in Anschlag gebracht, so wir sich sehr den 84,3 p.C. reinen Farbstoffes, welche durc Versuch mit Chlorkalk gefunden wurden, nähern.

Ein ähnliches Resultat erhielt ich von den Versuchen, mit 5 Gr. Caracas zu 56° angestellt wurden. Diese li bei den zwei Desoxydationsprocessen 2,59 Gr. Indigblau, che den 51,8 p.C. Indigblau entsprechen. Diese Zahl nähe der, welche durch den Versuch mit Chlorkalk gefunden

Hierdiess ist noch das Indigblau in Anschlag zu bringen, welches, wie ich es schon angeführt habe, mit dem eisenhaltigen Rückstande der zweiten Operation verbunden bleibt.

Endlich unternahm ich zuletzt noch einen Versuch, welcher den entscheidendsten Beweis für die Genauigkeit und Sicherheit meiner Indigprobe lieferte. Zu diesem Zwecke nahm 5 Gr. Javanischen Indigo zu 84,3°, durch Chlorprobe bestimmt, rieb, pulverte und kochte ihn bis zur Erschöpfung aller löslichen Theile. Der unlösliche Rückstand wurde wiederholt mit siedendem Alkohol, der sich sogleich purpurn färbte, behandelt und so lange damit fortgefahren, bis der Alkohol nicht mehr gefärbt wurde. Dieser in Alkohol unlösliche Rückstand, mit verdünnter Salzsäure behandelt und dann zum zweiten Male mit Alkohol ausgekocht, gab nach dem Trocknen 4,31 Gr. Indigblau, welche 86,2 p. C. gleich sind und den 84,3 p. C., durch Chlorprobe gefunden, sehr nahe stehen.

Hierzu gebe ich noch eine Tabelle, auf welcher die Resultate, welche einige neuerlich in Untersuchung genommene Indigo geliefert haben, aufgezeichnet sind.

Indigsorten *).	Preis eines Kilogr. Indigo zu Mülhausen im Mai 1841.	Procente an Indigblau.	Preis e. Grades Indigblau in e. Kilogr.
	Francs.		Cent.
Indigo de Java, beau violet	19 —	71	26,8
— — *fin violet*	24 —	88	27,3
— — *fin violet*	22 —	78	28,2
— — *surfin violet*	25 —	85	29,4
— — *surfin violet*	26 —	84	31
— — *pourpre*	28 —	89	31,5
— — *surfin violet*	25 50	81	31,5
— — *beau violet* . . .	23 —	71	32,4
— — *pourpre*	29 —	89	32,8
— — *surfin pourpre* . . .	32 —	96	33,3
— — *surfin violet*	26 —	74	35,1
— — *surfin pourpre* . . .	30 —	84	35,7
— — *beau bleu*		88	25,5
— — *bleu violet*	Unsortirte	85	26,4
— — *bleu violâtre*	Sorten, in	84	26,8
— — *bleu violet foncé*	derselben	77	29,2
— — *bleu violet terne*	Kiste enthalten.	72	31,2
— — *bleu noir*		64	35,1
— — *beau bleu*		73	26,7
— — *fin violet pourp.*	Idem.	63	31
— — *bleu noir*		56	35
Indigo de Bengale, fin violet	23 —	85	27
— — *fin violet*	22 —	78	28,2
— — *fin violet*	23 25	82	28,3
— — *fin violet*	23 —	79	29,1
— — *surfin violet* . . .	23 90	82	29,2
— — *fin violet*	22 —	74	29,7
— — *fin violet*	21 50	70	30,7
— — *surfin violet* . . .	25 —	80	31,2
— — *surfin violet* . . .	26 —	83	31,3
— — *fin violet*	25 —	78	32
— — *surfin pourpre* . .	31 75	95	33,4
— — *fin violet rouge* . .	25 50	75	34
— — *bas cuivré (très-dur)*	16 —	45	35,5

*) Da die verschiedenen Indigosorten unter französischen Namen und Bezeichnungen allgemein im Handel vorkommen, so sind diese nicht in deutsche verwandelt worden. D. Red.

Indigosorten.		Preis eines Kilogr. Indigo zu Mühlhausen im Mai 1841.	Procente an Indigblau.	Preis e. Grades Indigblau in e. Kilogr.
		Francs.		Cent.
de Bengale, violet		24 —	66	36,3
— *fin violet pourpre*		28 —	73	38,3
Caraque		20 50	81	25,3
—		18 —	70	25,7
—		16 —	59	27,1
—		20 50	75	27,3
—		19 50	66	29,5
—		17 50	56	31,2
Guatimala flor		18 —	55	32,7
de Kurpah		15 50	74	20,9
—		18 —	78	23
— *bleu*	Unsort. Sorten, in derselben Kiste enthalten.	13 50	68	20
— *bleu violâtre*			54	25
— *bleu violâtre*	Idem.	14 50	64	22,6
— *bleu foncé*			64	22,6
— *bleu violet*	Idem.	16 50	63	26,2
— *bleu viol. fon.*			60	27,5
de Madras		12 80	58	22
—		12 10	42	28,8
—		14 —	32	43,7
de Manille, bleu	Unsort. Sorten, in derselben Kiste enthalten.	16 —	50	32
— *bleu foncé*			42	38,1
— *bleu ord.*	Idem.	14 50	42	34,5
— *bleu t.-fon.*			40	36,2
de Bombay, bleu clair	Idem.	9 —	35	25,8
— *bleu terne*			31	29
— *taché, tr.-sale*			29	31
— *brun noir*			27	33,3
des Philippines		18 —	43	41,9
du Polygonum tinctorium *)		— —	43	—
—		— —	34	—
—		— —	28	—
—		— —	14	—

*) Diese Indigosorten von *Polygonum tinctorium* wurden der *Société industrielle* zu Mühlhausen von Hrn. Spoerlin zu Vienne überschickt.

XLII.

Ueber das Rhamnin.

(Auszug aus dem *Journ. de Pharm. No. XI. 27. année.*

Hr. Fleury, Pharmaceut zu Pontois, hat in den K
derbeeren einen krystallisirbaren Stoff, den er *Rhamnin*
gefunden, und giebt über dessen Eigenschaften und Ver
gegen andere Körper Folgendes an.

Das Rhamnin krystallisirt bald in leichten zusammensc
denden Flocken, bald in Körnern, auch kommen blumenk
gen Krystallisationsformen vor, und ein einziges Mal
sehr feine Nadeln, zu Bündeln vereinigt, bemerkt. Es ist
gelb, hat einen eigenthümlichen, wenig ausgesprochene
schmack, wie Mehlteig ungefähr, ist der geistigen Gährung
fähig, löst sich nicht in Aether und kaltem Alkohol, dage
siedendem, in hohem Grade, von dem es bei der Krystall
viel einschliesst. In kaltem Wasser ist es gänzlich un
und quillt nicht auf, während diess Letztere bei siedende
schieht, jedoch ebenfalls, ohne sich aufzulösen. In Ka
sich das Rhamnin schön safrangelb und hat einen deutlichen
kergeschmack; Ammoniak, kohlensaures Kali und Natron
es auf gleiche Weise auf und werden schön gelb gefärb
der Lösung aber wird durch einige Tropfen verdünnter S
felsäure das Rhamnin wieder ausgeschieden. Von Sal
Schwefel- und Salzsäure wird es auf gleiche Weise auf
nur mit dem Unterschiede, dass, wenn die salpetersaur
sung durch Wasser verdünnt wird, aus dieser sich nic
Rhamnin ausscheidet, was bei den anderen der Fall ist.
verdünnter Schwefelsäure wird das Rhamnin in der V
gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus; vo
petersäure dagegen wird es in der Hitze zersetzt und e
den sich unter folgenden Erscheinungen drei andere
Oxalsäure, eine gelbe bittere Substanz, welche Pikrinsal
säure sein kann, und eine krystallisirte Masse, welche
neu hält. Im Anfange löst sich das Rhamnin mit starker
nung auf, bei weiterem Erhitzen entfärbt es sich und wird
lich blassgelb. Wird die Lösung verdunstet, so erhält
eine krystallisirte Masse, deren grösserer Theil sich in
sehr schön gelb auflöst, der andere unlösliche bildet eine

rförmige oder aus Fäden bestehende Masse von starker an-
ltender Bitterkeit. Wenn man den aufgelösten Theil zu ei-
m hohen Grade abdampft und schnell etwas Wasser hinzu-
zt, bildet sich eine Menge von kleinen gelben Krystallen,
d die aufgelöst gebliebene Masse besteht grösstentheils aus
alsäure. Diese von der Oxalsäure und dem Bitterstoffe ge-
nten Krystalle haben folgende Eigenschaften. Sie sind schön
b, bestehen aus kurzen, farrenkrautartig gruppirten Nadeln,
d stark löslich in kaltem Alkohol, welcher gelb gefärbt wird,
hig löslich in kaltem Wasser, dagegen bedeutend in war-
m, und in dieser Auflösung entsteht kein Niederschlag, noch
bildet sie irgend eine Veränderung durch Lösungen von schwe-
saurem Eisen, Kali, Natron, Kupfer (wo jedoch eine grüne
bung durch die Mischung von Gelb und Blau eintritt), durch
sungen von Alaun, Bleizucker, Jodkalium, salzsaurem Ba-
, salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberchlorid. Schwe-
l- und Salzsäure entfärben sie augenblicklich, und die Lö-
g verdunstet, giebt farblose Krystalle, jedoch von derselben
rstallisationsform. Ammoniak löst sie sehr gut auf und färbt
schön safrangelb; die an der Sonne verdunstende Lösung
bildet sich in zwei Theile, der eine krystallisirt in schönen
gelben Krystallen und der andere bildet eine nicht krystal-
bare orangefarbene Masse. Die Methode, nach welcher
Rhamnin bereitet wird, ist folgende.

Man nimmt die noch etwas grünen Früchte des Kreuz-
n, presst sie aus, lässt die Trestern mit Wasser kochen
giesst die Flüssigkeit durch ein Haarsieb, wo sich nach
Erkalten eine blumenkohlartig krystallisirende Masse, die
t unbedeutend erscheint, absetzt. Man lässt sie während
er Tagen krystallisiren, kocht die Trestern drei- bis vier-
aus, wobei man jedesmal eine neue Portion unreinen Rham-
erhält, bringt endlich das Ganze auf ein leinenes Tuch und
st es aus. Die erst so beträchtlich erschienene Masse schwin-
zusammen und wird mit kochendem Alkohol behandelt, fil-
t, und beim Erkalten krystallisirt das Rhamnin heraus. Um
vollkommen zu reinigen, lässt man es in Wasser weichen,
n wiederholt in schwachem Alkohol, welcher kalt nichts
. Endlich behandelt man es mit starkem kochendem Al-
hol, der es auflöst und aus dem es bei dem Erkalten kry-

stallisirt. Man kann zu seiner Reinigung auch etwas a
lische Kohle anwenden. Während der Gährung des Safte
den Kreuzbeeren krystallisirt ebenfalls, aber in geringerer M
unreineres Rhamnin, als man durch Abkochung der Tr
erhält, heraus.

XLIII.

Ueber die Einwirkung des Wassers auf alkalischen Schwefelmetalle und auf Haloïdsalze.

Von

H. ROSE.

(Aus d. Ber. der Berl. Academie.)

Ob die alkalischen Schwefelmetalle bei ihrer Auflös
Wasser dasselbe zersetzen, lässt sich schwerer entscheid
bei den Schwefelverbindungen der alkalischen Erden.
indessen jene sich nicht unzersetzt in Wasser auflösen, s
schieht die Zersetzung auf eine andere Weise, als man s
her angenommen hat; es bilden sich hierbei nicht sch
wasserstoffsaure Alkalien, sondern Sulfhydrür und freie
Dass diess wirklich der Fall ist, lässt sich in sofern nic
mittelbar durch Versuche beweisen, als beide eine ä
Auflösbarkeit in Wasser und Alkohol besitzen.

Nur aus einigen Eigenschaften der Auflösung des
chen Schwefelkaliums kann geschlossen werden, dass d
bei der Behandlung mit Wasser zersetzt werde. Es
dafür die alkalische Reaction der Auflösung gegen Lak
pier, welche bei der Auflösung des Chlor-, Brom- und
kaliums nicht stattfindet, so wie ferner die Thatsache,
Einfach-Schwefelkalium nach der Angabe von Berthi
seiner Auflösung in Wasser eine bedeutende Wärmeen
kelung zeigt.

Was die Fluorverbindungen betrifft, so ist es sic
läugnen, dass Fluor fast eben so gut Verbindungen bildet
che man Fluorsalze nennen könnte, wie sie der Schwe
den Schwefelsalzen zeigt. Fluorkiesel, Fluorbor, und

stark elektro-negative Fluorverbindungen bilden mit basischen Fluormetallen so viele und so ausgezeichnete Reihen von krystallisirbaren Salzen, dass man in der That bei diesen dieselbe Mannigfaltigkeit wieder finden kann, wie wir sie bei den Verbindungen stark elektro-negativer Schwefelverbindungen mit basischen Schwefelmetallen antreffen. Die Darstellung der wichtigsten Verbindungen dieser beiden grossen Classen von Salzen, der Schwefelsalze und der, welche man Fluorsalze nennen könnte, so wie die genaue Untersuchung derselben, verdanken wir bekanntlich Berzelius. Es ist wohl nur die grosse Aehnlichkeit, die in anderer Hinsicht zwischen den Fluor- und den Chlorverbindungen stattfindet, welche ihn bestimmt hat, die Salze, welche man Fluorsalze nennen könnte, für Doppelhaloïdsalze zu halten.

So wie die alkalischen Schwefelmetalle Sulfhydrüre mit Schwefelwasserstoff bilden, so verbinden sich die alkalischen Fluormetalle mit Fluorwasserstoff. Ob aber bei der Auflösung der alkalischen Fluormetalle in Wasser dieselben in solche Verbindungen und in Alkali zerfallen, lässt sich gewiss in sofern schwer entscheiden, als, wenn diess wirklich stattfinden sollte, diese sehr leicht wieder alkalisches Fluormetall bilden. Alle Versuche, welche ich angestellt habe, sprechen entscheidend dafür, dass aus Fluorkalium bei seiner Auflösung in Wasser nicht jene Verbindungen dargestellt werden können. Nur einige Eigenschaften, welche Berzelius von den alkalischen Fluormetallen angiebt, können uns auf die, aber immer nur sehr entfernte Vermuthung bringen, dass dieselben dennoch unter gewissen Umständen die oben erwähnte Zersetzung erleiden können. Dahin gehört ausser der auffallenden alkalischen Reaction der Auflösung des Fluorkaliums gegen Lakmuspapier auch die Eigenschaft derselben, das Glas stark anzugreifen, so wie auch, dass das Fluorammonium in seiner Auflösung leicht durch Abdampfen in Ammoniak, das sich verflüchtigt, und in die Verbindung von Fluorammonium und Fluorwasserstoff zerfällt.

Man kann indessen jetzt die Annahme, dass die alkalischen Fluormetalle bei ihrer Auflösung das Wasser zersetzen, nur als eine sehr entfernte und gewagte Hypothese aufstellen. Sollte sie sich indessen bestätigen, so zersetzen dieselben dasselbe auf ähnliche Weise, wie es die Schwefelverbindungen der Metalle

der alkalischen Erden thun, eine Zersetzung, die auf eine ganz andere Weise vor sich geht, als man bisher angenommen hat, und die durch die Neigung dieser Verbindungen, Schwefelsalze und Fluorsalze zu bilden, bedingt wird.

Eine ähnliche Neigung finden wir bei den Chlormetallen nicht. Bei der Einwirkung des Wassers auf dieselben werden daher ähnliche Verbindungen nicht erzeugt, wie sie bei den auflöslichen Schwefelmetallen gebildet werden und vielleicht auch bei den auflöslichen Fluormetallen gebildet werden könnten. Es kann bei der Einwirkung des Wassers auf Chlormetalle nur davon die Rede sein, ob dieselben sich unzersetzt in demselben auflösen, oder durch dasselbe chlorwasserstoffsaure Oxyde bilden.

Der Streit hierüber ist so alt wie die von Davy, Gay-Lussac und Thénard aufgestellte Ansicht von der Einfachheit des Chlors. Aber er ist für keine Ansicht vollkommen entschieden worden. In neueren Zeiten hat er die Chemiker nur wenig beschäftigt, weil er nicht geschlichtet werden konnte. Er wurde auch in sofern von geringerem Interesse, als man immer mehr zu der Ueberzeugung kam, dass unsere Kenntnisse über die Art und Weise, wie salzartige Verbindungen überhaupt in wässrigen Auflösungen enthalten sein können, sehr mangelhaft sind.

Selbst die eifrigsten Anhänger von der Ansicht, dass die Chlorverbindungen sich unzersetzt in Wasser auflösen können, müssen zugeben, dass diess nicht bei allen stattfindet. Jeder Chemiker ist gewiss der Meinung, dass namentlich die stark flüchtigen Chloride, wie die des Phosphors, des Bors, des Kiesels, das Wasser zersetzen und eine Sauerstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure bilden.

Ueberhaupt nimmt man an, ohne es allgemein bestimmt ausgesprochen zu haben und ohne eine scharfe Grenze zu ziehen, dass alle Chloride, die starken, Säure bildenden Oxyden entsprechen, bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen. Der Streit betrifft daher nur die Chlormetalle, welche basischen Oxyden entsprechen.

Die genannten flüchtigen Chloride, auch wenn sie von einem festen Aggregatzustande sind, wie das der Phosphorsäure entsprechende feste Phosphorchlorid, erzeugen bei ihrer Zer-

setzung durch Wasser eine sehr bedeutende Temperaturerhöhung. In einigen, aber seltenen Fällen könnte die Temperaturerhöhung, aber nur zum Theil, dem Umstande zugeschrieben werden, dass einige wenige dieser Chloride vom flüssigen Aggregatzustande mit wenig Wasser ein festes Hydrat bilden. Diess ist bei dem Zinnchloride der Fall, aber von den meisten der übrigen flüchtigen und flüssigen Chloride ist ein solches festes Hydrat nicht bekannt und existirt wohl nicht.

Diese Temperaturerhöhung kann daher nur der Ursache zugeschrieben werden, dass die Bestandtheile der erwähnten Chloride mit den Bestandtheilen des Wassers Verbindungen bilden. Bei jeder chemischen Verbindung entsteht Wärme, und die Erhöhung der Temperatur ist dabei um so grösser, je energischer die chemische Verbindung vor sich geht.

Die Temperaturerhöhung ist, wie ich erwähnt habe, so stark, dass bei der Zersetzung des festen Phosphorchlorids durch Wasser die Erniedrigung der Temperatur nicht bemerkt werden kann, die nothwendig durch den Uebergang des festen Körpers in den flüssigen Aggregatzustand entstehen muss.

Bemerken wir daher eine Temperaturerhöhung bei der Auflösung eines Chlormetalles in Wasser, so können wir daraus schliessen, dass es durch die Bestandtheile des letztern zersetzt worden ist und neue chemische Verbindungen gebildet hat. Diess ist um so mehr der Fall, wenn das Chlormetall von einem festen Aggregatzustande ist.

Bemerken wir hingegen bei der Auflösung eines festen Chlormetalles in Wasser eine Erniedrigung der Temperatur, so haben sich hierbei keine chemischen Verbindungen gebildet, wenigstens ist das Wasser hierbei nicht zersetzt worden. Die Verbindung, welche durch die blosse Auflösung erfolgt, ist in jedem Falle so schwach, dass, wenn wirklich dadurch eine Erhöhung der Temperatur bewirkt werden sollte, diese so unbedeutend ist, dass sie durch die Erniedrigung der Temperatur, welche durch den Uebergang des festen Körpers in den flüssigen Aggregatzustand entsteht, nicht bemerkt werden kann.

Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium lösen sich unter Entstehung von Kälte in Wasser auf; wir können daraus mit Recht schliessen, dass diese Chlormetalle das Wasser zu zersetzen nicht im Stande sind.

Es tritt indessen hierbei noch ein Umstand ein, der in vielen Fällen die Anwendung dieser Methode, wenn auch nicht unmöglich, doch schwierig macht. Sehr viele feste Chlormetalle, welche gewiss nicht das Wasser zu zersetzen im Stande sind, entwickeln oft eine sehr bedeutende Wärme bei ihrer Auflösung, wie z. B. Chlorcalcium, auf welche Eigenschaft Thénard und Gay-Lussac in sofern Gewicht legten, als sie dadurch die Zersetzung dieses Salzes durch Wasser als bewiesen annehmen. — Aber diess sind nur solche Chlormetalle, welche sich mit Krystallisationswasser verbinden, und die Temperaturerhöhung rührt von der Aufnahme desselben her, das aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, also aus demselben Grunde, weshalb auch wasserfreie Sauerstoffsalze sich erhitzen, wenn sie Krystallisationswasser aufnehmen.

Die wasserfreien Chlormetalle, welche bei der Auflösung eine Temperaturerniedrigung zeigen, haben diese Eigenschaft mit denjenigen Sauerstoffsalzen gemein, die, wie jene, Krystallisationswasser aufzunehmen nicht im Stande sind. Ich fand, dass Erzeugung von Kälte stattfindet bei der Auflösung von schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Ammoniumoxyd, chlorsaurem Kali, einfach- und zweifach-chromsaurem Kali, salpetersaurem Bleioxyd, salpetersaurem Natron und salpetersaurem Kali.

Bei der Auflösung dieser Salze findet indessen ein bemerkenswerther Unterschied statt. Die erstgenannten bewirken hierbei eine Temperaturerniedrigung von nur wenigen Graden, während dieselbe bei der Auflösung des salpetersauren Natrons und des salpetersauren Kali's sehr beträchtlich ist. Die grössere und geringere Löslichkeit in Wasser kann zum Theil Ursache von dieser Verschiedenheit sein, aber sie ist nicht die alleinige, da gerade chlorsaures Kali eine stärkere Erniedrigung der Temperatur bei der Auflösung in Wasser hervorbringt als schwefelsaures Ammoniumoxyd und chromsaures Kali, obgleich letztere Salze bei der gewöhnlichen Temperatur leicht löslicher sind als ersteres.

Bei den wasserfreien Chlormetallen findet ein ähnlicher, aber noch stärkerer Unterschied statt; wir können vielleicht aber gerade eine Erklärung der erwähnten Anomalie aus dem Verhalten dieser Chlorverbindungen bei der Auflösung in Was-

ser erhalten. Von allen Salzen, welche ich zu prüfen Gelegenheit hatte, erzeugt Chlorammonium bei der Auflösung in Wasser die stärkste Kälte. Auch Chlorkalium erzeugt eine starke Temperaturerniedrigung, jedoch eine weit geringere als Chlorammonium. Dahingegen ist die Temperaturerniedrigung bei der Auflösung des Chlornatriums sehr gering.

Der Grund dieser Erscheinung ist offenbar der, dass Chlornatrium allerdings unter gewissen Umständen Krystallwasser aufzunehmen im Stande ist. Wir wissen, dass es mit 4 At. Wasser bei niedriger Temperatur anschiesst, dass aber die Verwandtschaft zum Krystallwasser beim Chlornatrium so gering ist, dass das wasserhaltige Salz nur bei niedriger Temperatur bestehen kann. Aber diese, wiewohl geringe Verwandtschaft zum Krystallwasser ist Ursache, dass, statt einer bedeutenden Erniedrigung der Temperatur, welche die Auflösung des Chlornatriums erzeugen würde, wenn es, wie Chlorammonium, unter keinen Umständen Krystallwasser aufnehmen könnte, nur eine geringe erfolgt.

Aehnliche Ursachen finden wahrscheinlich auch bei der Auflösung der Sauerstoffsalze statt. Wenn daher bei einem Salze, das wir nur im wasserfreien Zustande kennen, bei der Auflösung in Wasser, besonders wenn es leicht auflöslich ist, eine nur unbedeutende Temperaturerniedrigung stattfindet, so haben wir Grund, zu vermuthen, dass es dennoch eine gewisse Verwandtschaft zu einer bestimmten Menge Wasser hat und dass es unter Umständen, welche wir bisher hervorzubringen nicht im Stande waren, im wasserhaltigen Zustande anschiessen könnte.

Die wasserfreien Sauerstoffsalze verhalten sich vollkommen eben so gegen Wasser wie andere Salze, welche die ganze Menge von Krystallisationswasser, mit welcher sie sich verbinden können, aufgenommen haben. Sie zeigen eine Erniedrigung der Temperatur, während, wenn man sie im wasserfreien Zustande mit Wasser behandelt, eine Temperaturerhöhung dadurch stattfindet. So löst sich krystallisirtes kohlensaures Natron unter Erniedrigung, wasserfreies unter Erhöhung der Temperatur in Wasser auf.

Die Chlormetalle, welche das Wasser nicht zersetzen, haben die grösste Aehnlichkeit mit den ihnen entsprechend zusammengesetzten Sauerstoffsalzen, in sofern auch sie, wenn

sie sich mit Krystallwasser verbunden haben, eine Erniedrigung der Temperatur bei der Auflösung in Wasser zeigen. Krystallisirtes Chlorcalcium entwickelt Kälte bei der Auflösung, während wasserfreies dabei eine bedeutende Wärme zeigt.

Diese grosse Analogie zwischen den Sauerstoffsalzen und den ihnen entsprechenden Chlormetallen, sowohl im wasserfreien als auch im wasserhaltigen Zustande, ist bemerkenswerth. Auch durch sie könnte man bewogen werden, der bekannten Ansicht von Davy und Dulong über die Zusammensetzung der Sauerstoffsalze vor der bisherigen den Vorzug zu geben, eine Ansicht, welche auch noch durch die Versuche von Daniell an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat.

Unter denjenigen Chlorverbindungen, welche bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen, giebt es einige, welche, wie ich schon oben angeführt habe, sich mit Wasser zu einem festen Hydrate verbinden können, wie z. B. Zinnchlorid. Wenn das Hydrat desselben in Wasser aufgelöst wird, so entsteht dadurch eine Temperaturerniedrigung, während bekanntlich eine bedeutende Wärme durch Behandlung des wasserfreien Zinnchlorids mit Wasser erzeugt wird. Es ist diess ein Beweis, dass das Hydrat aus chlorwasserstoffsaurem Oxyd besteht.

Dass zwischen den Chlormetallen, welche das Wasser zersetzen, und denen, welchen diese Eigenschaft abgeht, eine ziemlich scharfe Grenze gezogen werden kann, ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen.

Die Salze gewisser Oxyde, wie die des Antimon- und des Wismuthoxyds, so wie auch die des Quecksilberoxyds, werden bekanntlich durch Wasser zersetzt, indem dasselbe aus ihnen entweder ein basisches Salz, oder selbst bisweilen reines Oxyd abscheiden kann. Diese Eigenschaft rührt offenbar davon her, dass, wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe, das Wasser in diesen Fällen als Base auftritt und jene Oxyde aus dem Grunde abscheidet, weil sie als Basen schwächer sind als das Wasser, wenigstens gegen gewisse Säuren.

Die dem Antimon- und dem Wismuthoxyd analog zusammengesetzten Chlorverbindungen des Antimons und des Wismuths verhalten sich gegen Wasser wie die ihnen entsprechenden Sauerstoffsalze. Es ist diess eine natürliche Folge davon, dass das Wasser sie erst in Chlorwasserstoffsäure und in Oxyd

verwandelt, welches letztere durch mehr Wasser abgeschieden wird. Und in der That, es gehören auch jene Chloride zu denen, welche bei der Behandlung mit Wasser, ungeachtet ihres festen Aggregatzustandes, eine gar nicht unbedeutende Wärmeentwickelung zeigen.

Die Quecksilberoxydsalze werden, wie die Salze des Antimon- und des Wismuthoxyds, durch Wasser zersetzt; aber aus dem dem Quecksilberoxyd analog zusammengesetzten Chloride wird selbst bei erhöhter Temperatur kein Oxyd gefällt oder ein basisches Salz gebildet. Aber das Quecksilberchlorid wird auch nicht durch Wasser zersetzt; es erzeugt bei Behandlung mit Wasser, da es zugleich auch nicht Krystallisationswasser aufzunehmen im Stande ist, eine Erniedrigung der Temperatur, obgleich, wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorids in kaltem Wasser, dieselbe nicht sehr bedeutend ist.

Aehnliche Betrachtungen, wie ich sie beim Verhalten der Chlormetalle gegen Wasser angestellt habe, lassen sich bei den Brom- und Jodmetallen, ja auch bei den Cyan- und selbst bei den Schwefelcyanmetallen anstellen, wenn sie mit Wasser behandelt werden. Diejenigen dieser Verbindungen, welche basischen Oxyden entsprechend zusammengesetzt sind, lösen sich ohne Zersetzung in Wasser auf; auch erzeugen dieselben, wenn sie kein Krystallwasser aufzunehmen im Stande sind, bei der Auflösung eine Erniedrigung der Temperatur wie die entsprechenden Chlorverbindungen. Ich habe dieselbe beobachtet bei der Auflösung des Brom- und des Jodkaliums, auch bei der des Schwefelcyankaliums und selbst bei der des Cyankaliums, das sich also unzerlegt in Wasser auflöst. Dass dasselbe in dieser Auflösung später so leicht zersetzt wird, hängt mit den Betrachtungen, die uns jetzt hier beschäftigen, nicht zusammen.

Dahingegen wird geschmolzenes Fluorkalium in Wasser unter Erhöhung der Temperatur aufgelöst. Als ich indessen den Grund dieser Erscheinung aufsuchte, fand ich, dass dasselbe Krystallwasser aufnimmt und mit 4 At. davon anschiessen kann.

Dass Einfach-Schwefelkalium nach der Angabe von Berthier bei der Auflösung in Wasser eine bedeutende Wärmeentwickelung zeigt, ist mir, wie ich diess schon oben erwähnt habe, ein Beweis, dass es durch das Wasser zersetzt werde,

da wir keine Verbindung des Schwefelkaliums mit Krystallwasser kennen, wie sie nach Berzelius beim Schwefelnatrium existiren kann. Auch Schwefelbaryum zeigt eine bedeutende Temperaturerhöhung, wenn man es mit wenig Wasser übergiesst. Es bildet sich aber dadurch wasserhaltiges Schwefelbaryum, das durch mehr Wasser auf die Weise zerlegt wird, wie ich es früher gezeigt habe.

XLIV.

Bericht über eine Arbeit des Hrn. Ebelmen: Untersuchungen über die Zusammensetzung und Anwendung der Gase der Hohöfen *).

(Im Auszuge aus d. *Compt. rend. Mars 1842. p. 461.*)

Ehe wir die Prüfung der Arbeit des Hrn. Ebelmen unternehmen, wird es nicht ohne Nutzen sein, an die Unterscheidung der verschiedenen Theile zu erinnern, die den innern Raum des Hohofens bilden, und an den Gang, welchen die dort reagirenden Stoffe nehmen.

Das Innere eines Hohofens begreift vier verschiedene Theile, welche zu gemeinschaftlicher Axe eine Verticale haben und von oben herab der Reihe nach folgende sind:

1) Der *Schacht (la cuve)*;

2) die *Rast (les étalages)*. Diese beiden Theile haben die Gestalt zweier abgestumpfter Kegel, die an ihrer grossen Basis verbunden sind, aber die Höhe des Schachtes zu der Höhe der Rast verhält sich wie $2\frac{2}{3}$ oder $3\frac{1}{2}$ zu 1;

3) das *Gestell (l'ouvrage)*, ein prismatischer Raum, dessen unterer Theil eine oder mehrere Formen *(tuyères)* aufnimmt, durch welche die Gebläse dem Ofen Luft zuführen;

4) der *Herd (le creuset)*, ein unterhalb der Formen gelegener Raum zur Aufnahme der Schlacken und des durch Reduction der Eisenerze gewonnenen flüssigen Metalles.

Durch die *Gicht*, die obere Oeffnung des Schachtes, bringt man in den Hohofen das Brennmaterial, das Erz und das Flussmittel, und von der Basis des Ganzen strömt unaufhörlich die zum Verbrennen nöthige Luft zu.

*) Vgl. die früheren Arbeiten über denselben Gegenstand von Bunsen (d. J. XXII. 389), welche den Verfassern des vorliegenden Berichtes nicht bekannt zu sein scheinen. D. Red.

Die Kohle spielt eine dreifache Rolle; ein Theil entwickelt die zur chemischen Wirkung und zur Schmelzung der Körper, welche flüssig werden müssen, nöthige Hitze; ein anderer Theil entzieht dem Erze seinen Sauerstoff und stellt das Eisen metallisch dar; ein dritter Theil verbindet sich mit dem Metalle, um es zu Roheisen zu machen.

Demnach ist es klar, dass in einem thätigen Hohofen zwei Säulen in Bewegung sind, die eine nach oben, die andere nach unten; die erstere, vollkommen gasartig, entsteht ursprünglich aus der atmosphärischen Luft, die ihren Theil Wasserdampf enthält, besteht aber beim Entweichen aus Stickstoff, aller der flüchtigen Theilen, die aus dem Erze, dem Flussmittel und dem Brennmaterial sich entwickeln konnten, und aus den Producten der Verbrennung; die absteigende Säule, welche anfangs aus festen Körpern bestand, besteht zuletzt aus flüssigen, welche sich in Schlacken und Gusseisen sondern.

Die Untersuchungen des Hrn. Ebelmen haben besonders drei Hauptpuncte zum Gegenstande:

1) durch directe Versuche die chemische Zusammensetzung der aufsteigenden Säule von dem Austritte aus der Gicht bis zu ihrem Ursprunge vor der Form zu ermitteln;

2) die Theorie der Hohöfen durch die Zusammenstellung der von ihm bestimmten Thatsachen mit den schon bekannten Thatsachen, welche besonders die absteigende Säule betreffen, genau auszubilden;

3) die Resultate einiger Versuche, welche die Anwendung der combustibeln Gase der aufsteigenden Säule betreffen, und einige Andeutungen mitzutheilen, durch welches Mittel man beim Ausbringen des Eisens von einem beliebigen Brennmaterial Gebrauch machen könne, das aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe.

1) *Ueber die Zusammensetzung der aufsteigenden Säule in Hohofen.*

Hr. Ebelmen hatte einige Schwierigkeiten zu überwinden, ehe er mit Sicherheit das Gas, welches er analysiren wollte, in den verschiedenen Theilen des Ofens, welche die aufsteigende Säule von der Form bis zur Gicht durchläuft, auffangen konnte.

Er erreichte seinen Zweck, indem er in jeden dieser Theile eine hinreichende Zeit lang eine Saugröhre senken liess, deren Material mit Rücksicht auf die Temperatur, die sie auszuhalten hatte, gewählt war. So konnte er in der Gicht, dem Schacht und unterhalb das Gas vermittelst einer gusseisernen Röhre schöpfen, während bei der Form er seine Zuflucht zu einer Porcellanröhre nehmen musste, welche gegen die unmittelbare Einwirkung des Feuers durch eine doppelte Hülle von Eisen und unschmelzbarer Erde geschützt war, und selbst bei dieser Vorsicht war man noch genöthigt, nur einen Theil des normalen Windes zu geben.

Die Saugröhre stand in fortwährender Verbindung mit einer Röhre voll Bimsstein, der mit Schwefelsäure getränkt war, bestimmt, um den Wasserdampf zurückzuhalten und dessen Gewicht kennen zu lehren; aber bisweilen wurde das so getrocknete Gas in einen Quecksilber-Gasometer von 1600 Cb. C. Inhalt geleitet, bisweilen wurde es vorher in einen gläsernen Recipienten voll Wasser geleitet, das mit einer Oelschicht bedeckt war, die stark genug schien, um das Gas vor jeder Berührung mit dem Wasser zu sichern. In beiden Fällen wurde das vollständig getrocknete Gas in einem System von Glasröhren einer Reihe von Operationen unterworfen, durch welche es

1) an Kali seine Kohlensäure abgab,

2) die verbrennende Einwirkung glühenden Kupferoxyds erlitt, für den Fall, dass es Kohlenstoff und Wasserstoff im verbrennlichen Zustande enthalte;

3) darnach sammelte man die hierdurch erzeugte Kohlensäure und das Wasser;

4) nun konnte man direct den Stickstoff als Rückstand nach den vorhergehenden Operationen bestimmen.

Bevor das Gas aus dem Ofen in den Apparat gebracht wurde, war dieser einem Stickstoffstrome ausgesetzt gewesen, der im Stande war, alle atmosphärische Luft daraus zu verdrängen.

Bei jeder Analyse wurde mit 1½ Litre Gas operirt, und die Verbrennung durch Kupferoxyd währte 1 Stunde lang. Die Quantität des analysirten Stoffes und die Dauer der Verbrennung in einem sonst wohl ersonnenen Apparate geben jede erwünschte Gewähr für die Genauigkeit der Resultate.

Durch dieses Verfahren konnte sich Hr. Ebelmen über-

dagegen, dass das Gas der Hohöfen im Zustande der grössten Reinheit aus Wasserdampf, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff (ohne Kohlenwasserstoff), Stickstoff und, wenn man Holz kennt, überdiess aus Essigsäure und Oxycarbür oder Carbür des Wasserstoffes besteht, welche Verbindungen durch die Schwefelsäure aufgenommen werden.

Hr. Ebelmen hat zwei Reihen von Versuchen angestellt; in der einen untersuchte er das Gas des Hohofens von Clerval (Depart. du Doubs), der mit Holzkohle und mit erhitzter Luft von 175—190° geheizt wurde, welche letztere aus einer Form von 0,065 Meter Durchmesser mit einem Drucke von 0,015—0,18 Meter Quecksilberhöhe ausströmte.

In der andern Reihe untersuchte er das Gas des Hohofens von Audincourt (Depart. du Doubs), der mit Kohle und Holz und Luft von 250° geheizt wurde, welche aus einer Form von 12 Quadratcentim. unter einem Drucke von 0,070—0,074 Meter Quecksilberhöhe ausströmte.

Erste Reihe. Untersuchung der Gase im Hohofen zu Clerval; Gase, aufgefangen im Niveau der Gicht.

Diese Gase ohne allen freien Sauerstoff werden im Mittel ausgedrückt durch folgendes Schema:

Kohlensäure	12,88
Kohlenoxyd	23,51
Wasserstoff	5,82
Stickstoff	57,79.

Der Gehalt an Wasserdampf, welcher 100 Vol. des trockenen Gases entsprach, variirte von 14,38 auf 9,42 Vol., je nachdem die Gase aufgesammelt waren, wenn die Beschickung des Ofens bis an's Niveau der Gicht reichte oder sich unterhalb befand.

Das Verhältniss des Wasserstoffes und Stickstoffes war beinahe constant.

Die Summe der Volumina von Kohlensäure und Kohlenoxyd war constant, aber in ihrer relativen Menge variirten sie ein wenig.

Gase aus dem Innern des Schachtes.

Durch Analyse von Gasen, welche 2,33, 2,67, 4,00 und 5,33 Meter unterhalb der Gicht aufgefangen waren, hat Hr. Ebelmen gefunden:

1) dass von 1,33—2,67 M. die Menge des Wasserdampfes reissend abnimmt; während die anderen Bestandtheile des Gemenges in wenig abweichenden Verhältnissen da sind;

2) dass von 2,67—5,67 M. die Menge des Kohlenoxyds zunimmt, während Kohlensäure und Wasserstoff abnehmen.

Gase aus der Basis des Schachtes oder dem obern Theile der Rast.

Ihre Zusammensetzung muss die Aufmerksamkeit fesseln einerseits durch die Beständigkeit, andererseits durch die Abwesenheit von Kohlensäure und Wasserdampf; sie stellen sich folgendermaassen dar:

Kohlenoxyd	35,01
Wasserstoff	1,92
Stickstoff	63,07.

Man muss bemerken, dass der Sauerstoff, welcher die durch den Stickstoff bestimmte Menge des atmosphärischen Sauerstoffes übersteigt, wenn man von der Gicht zu der Basis des Schachtes geht, von 10 auf 1 abnimmt, weshalb das Erz im Schachte Sauerstoff verloren haben muss.

Gase aus der Basis der Rast.

Ihre Zusammensetzung ist nicht so constant wie die der vorhergehenden, aber Hr. Ebelmen giebt eine sehr wahrscheinliche Ursache davon an. Wie dem auch sei, so ist ihre mittlere Zusammensetzung:

Kohlensäure	0,31
Kohlenoxyd	41,59
Wasserstoff	1,42
Stickstoff	56,68.

Gase von unterhalb des Tümpels, einer Oeffnung, durch welche etwas oberhalb der Form die Schlacken ausfliessen.

Diese Gase bestanden aus:

Kohlenoxyd	51,35
Wasserstoff	1,25
Stickstoff	47,40.

Man sieht, dass der Sauerstoff des Kohlenoxyds beträchtlich die durch den Stickstoff angedeutete Menge des atmosphärischen

Wasserstoffes und des Sauerstoffes aus einer Wassermenge, die durch 1,25 Wasserstoff bezeichnet wird, übertrifft. Wir werden auf dieses Resultat zurückkommen, aber wie dem auch sei, man sieht doch schon die Abwesenheit aller Kohlensäure in der aufsteigenden Säule nahe bei der Form bemerken.

Gase von der Oeffnung der Form.

Diese Gase liefern nur atmosphärische Luft, von der einige Hundertheile Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt sind.

Nach diesem Resultate kann man nicht umhin, anzunehmen, dass der Sauerstoff der Atmosphäre, indem er direct auf die Kohle trifft, Kohlensäure bildet; aber es ist wichtig, zu bemerken, dass nach den Analysen der Gase von der Oeffnung des Tümpels die Kohlensäure schnell in Kohlenoxydgas übergeht unter dem Einflusse des überschüssigen Kohlenstoffes und der hohen Hitze in der Nähe der Form, welche einen Flintenlauf in 1 oder 2 Minuten schmelzt und in der selbst eine Porzellanröhre schmilzt, wenn sie nicht vor dem ersten Andrange der Hitze zersplittert.

Zweite Reihe. Untersuchung der Gase aus dem Hohofen von Audincourt.

Dieser Ofen wurde, wie schon gesagt, mit Kohlen geheizt und mit Holz, das an wärmegebender Kraft einem Drittheil seines Volumens Kohle entsprach.

Hr. Ebelmen, der wissen wollte, in welcher Tiefe des Schachtes das Holz zu Kohle verändert würde, vergewisserte sich, dass Holz, welches ¾ Stunden in einer Tiefe von 3 M. unterhalb der Gicht in dem Schachte dieses Ofens sich befand (welcher 8 M. Höhe hat), sein Ansehen behielt, und dass das damit vermengte Erz noch seine Feuchtigkeit bewahrte, während 1 M. unterhalb, d. h. 4 M. von der Gicht entfernt, das Holz durch ein 3¼stündiges Brennen in Kohle und das Erz in magnetisches Oxyd (Oxyduloxyd) verwandelt wurde.

Die Analyse der Gase aus dem Hohofen von Audincourt stimmt vollkommen mit der der Gase aus dem Hohofen von Berval überein, blos dass in der obern Hälfte des Audincourter Schachtes die Gase beinahe zweimal so viel Wasserdampf enthielten, was eine einfache Folge der Anwendung von

Holz ist, welches in diesem Theile des Ofens getrocknet w
ausserdem enthielten die Gase Essigsäure und Oxycarbüre
Carbüre von Wasserstoff, welche durch Schwefelsäure con
sabel waren; aber es ist bemerkenswerth, dass der Wasser
welcher der Condensation durch diese Säure entging, fre
allem Kohlenstoffe war; er ähnelte daher seiner chemis
Beschaffenheit nach durchaus dem Gase aus einem blo
Kohlen gefeuerten Ofen.

Endlich hat noch Hr. Ebelmen, da er durch Um
in den Stand gesetzt war, das Gas der aufsteigenden
aus der Gegend der Form im Ofen zu Audincourt besser
fangen zu können als in Clerval, ganz entschieden beob
dass durch die Einwirkung der Luft auf die Kohle vo
Bildung des Kohlenoxydgases Kohlensäurebildung vorhe
Er hat sich von einer wichtigen Thatsache überzeugen k
dass nämlich der atmosphärische Sauerstoff ein wenig ob
der Form sich in der Kohlensäure und dem Kohlenoxy
wiederfindet, so dass man erkennen kann, dass in diesem
des Ofens kein beträchtlicher Theil des Eisens durch den
fluss der Luft und der Hitze verbrannt wird.

Endlich überzeugte sich noch Hr. Ebelmen, dass
nem Stückofen *(cubilot)* von 1,67 M. Höhe, der mit
geheizt wurde, die bei 0,1 M. unterhalb der Gicht auf
genen Gase

Kohlensäure	12,11
Kohlenoxyd	11,98
Wasserstoff	0,95
Stickstoff	74,96

enthielten, woraus hervorgeht, dass die Coakssäule nicl
reicht, um alle Kohlensäure in Kohlenoxyd zu verwande
dass ausserdem eine bestimmte Menge Sauerstoff an das
tritt und dasselbe verschlackt, ein Resultat, das von de
hergehenden sehr abweichend ist.

2) *Theorie der Hohöfen.*

Um mit Leichtigkeit die Veränderungen in der Zusa
setzung, welche die aufsteigende Säule des Hohofens e
übersehen zu können, muss man als Vergleichungsausdru
bestimmte Menge Stickstoff annehmen, z. B. 100 Vol.,

26 Vol. von atmosphärischem Sauerstoffe entsprechen. Geht
n hiervon aus, so ist es, weil der bei seinem Eintritte durch
0 Vol. bezeichnete Stickstoff bei seinem Austritte aus der
ht noch dieselbe Zahl ausmacht, leicht, wenn man die Zu-
mmensetzung jedes Abschnittes der aufsteigenden Säule darauf
sieht, den Veränderungen zu folgen, welche in den respecti-
n Verhältnissen der Gase eintreten, die die Säule bilden.

Die Analysen des Hrn. Ebelmen zeigen klar, dass die
sammensetzung der Säule in bestimmter Höhe constant ist,
nn man nur jedesmal das Aufschöpfen des Gases hinreichend
ge fortsetzt, und wenn ausserdem der durch's Gebläse ein-
führte Luftstrom constant ist.

Jedoch kann die Analyse der Gase die mittlere Zusam-
nsetzung der Gassäule, welche in dem Ofen sich einige De-
meter oberhalb der Form findet, nicht angeben, und hier ist
r Ort für die Mittheilung von Hrn. Ebelmen's Erklärung,
e wir oben ankündigten, um nachzuweisen, weshalb sich eine
grosse Menge Kohlenoxyd in den Gasen findet, welche in
esem Theile des Ofens geschöpft sind.

Nach Hrn. Ebelmen enthalten die Materien, welche das
lüssige Roheisen auf dem Herde bedecken, und die, welche den
eren Wänden des Gestelles anhängen, kieselsaures Eisenoxyd
weichen Zustande und Kohle, es findet daselbst also ununterbrochen eine Reduction von Eisenoxyd statt, welche die Bildung von Kohlenoxyd bewirkt, welches durch die Röhre, die
m Aufsaugen der aufsteigenden Säule dient, mit dieser in
esser Menge aufgenommen wird.

Folgen wir nun der Umbildung der Luftschicht, welche
ch die Form in den Ofen tritt und durch die Gicht wieder
rausgeht; ihr Sauerstoff, der anfangs in Kohlensäure verwan-
lt wurde, ändert sich bald durch eine Kohlenmenge, welche
r in der Kohlensäure enthaltenen gleich ist, in Kohlenoxyd um;
s Volumen des Sauerstoffes wird dadurch verdoppelt. Diese
nwandlung geht in einem Raume vor, der demjenigen, wo die
ure gebildet wurde, sehr nahe liegt.

Zu gleicher Zeit wird der mit der Luft eingeführte at-
osphärische Wasserdampf in Kohlenoxyd und reinen Wasser-
ff umgesetzt.

Wenn sich nicht ein Eisensilicat bildete und wenn man

nicht dem Mineral Schlacken zugesetzt hätte, welche schwer zu reduciren sind, so würde die Luftschicht, welche oberhalb der Rast ankommt, aus 100 Stickstoff und 52,5 Kohlenoxyd bestehen, wozu noch das durch den Sauerstoff des Wassers gebildete Kohlenoxyd und der reine Wasserstoff kämen.

Von der Basis des Schachtes bis zu der Gicht kommt die Kohlensäure wieder zum Vorschein, und zwar zunehmend bis zu der Mitte des Schachtes, von wo die Menge derselben constant bleibt. Zu gleicher Zeit nimmt das Verhältniss von Kohlenoxyd ab, weil auf dessen Kosten die Kohlensäure gebildet wird, so dass in dem obern Viertel der untern Hälfte des Schachtes kein anderes chemisches Phänomen auftritt als diese Umwandlung, welche die Menge des dem Mineral entzogenen Sauerstoffes von 12,7 bis auf 17 erhöht.

Der Wasserstoff nimmt von der Rast an bis 1,33 M. unterhalb der Gicht zu.

Es versteht sich von selbst, dass in der untern Hälfte des Schachtes Wasser, Kohlensäure und mit einem Worte die flüchtigen Bestandtheile des Erzes, des Flussmittels und des Brennmaterials sich entwickeln.

Bringt man alle Stoffe in Anschlag, welche in einem Hohofen wirken, so kommt man zu folgenden Schlüssen:

1) Der Schacht des Hohofens ist ein Apparat, in welchem die Kohle ihre Feuchtigkeit, ausserdem Wasserstoff und Kohlenoxydgas verliert, wo ferner Holz Feuchtigkeit und Wasserstoff verliert und ausserdem Essigsäure mit Oxycarbüren und Carbüren des Wasserstoffes entwickelt, wo auch der Zuschlag und das Erz ihre Feuchtigkeit und ihre Kohlensäure verlieren.

2) Zwischen der Kohle und dem Erze findet durchaus keine chemische Reaction statt.

3) Zwischen Kohle und Kohlensäure findet durchaus keine Reaction statt, mag letztere von dem Zuschlage oder dem Sauerstoffe des Erzes und Brennmaterial herrühren.

4) Die einzige chemische Reaction, deren Schauplatz der Schacht sein mag, ist die Verwandlung des Erzes in Eisen oder magnetisches Oxyd durch die Einwirkung des in den unteren Regionen des Ofens erzeugten Kohlenoxyds auf den Sauerstoff des Erzes.

5) Der Wasserstoff, der aus der Destillation des Brennma-

als entsteht, sammt demjenigen, der durch Zersetzung des osphärischen Wasserdampfes, der mit der Luft durch die m einströmt, entsteht, scheint durchaus keine chemische Re-tion im Hohofen hervorzubringen. Dieses Resultat stimmt völ-g mit den Versuchen des Hrn. W. Henry überein, welche ithun, dass Sauerstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von asserstoff und Kohlenoxyd sich lieber mit dem letztern ver-ndet, mag die Verbindung unter dem Einflusse des Platin-hwammes oder der Hitze vor sich gehen.

Es steht ausserdem im Einklange mit dem, was man von m Einflusse der chemischen Masse zweier Körper weiss, die zeln fähig sind, sich mit einem dritten zu verbinden, und die Verhältnisse zu diesem letztern in sehr verschiedenen Quan-täten vorhanden sind, — dass unter diesen Umständen der Kör-r, der am reichlichsten vorhanden ist, sich vorzugsweise mit m andern verbindet. — Dieses Verhältniss findet nun hier in r aufsteigenden Säule zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff tt; das erstere ist in viel grösserer Menge gegenwärtig als s letztere.

6) Die Kohlenmenge, welche von der Rast an bis zu dem te, wo der letzte Antheil Kohlensäure sich in Kohlenoxyd setzt, verzehrt wird, beträgt 6 p. C. der ganzen Kohlenmasse.

7) Das Erz verliert in dem Schachte $^{28}/_{33}$ seines Sauer-ffes durch die Reaction des Kohlenoxyds und verliert die digen $^{5}/_{33}$ zwischen der Rast und der Form durch die di-ekte Einwirkung der Kohle. Es ist wahrscheinlich, dass das sen in der untern Hälfte der Rast Kohlenstoff aufzunehmen fängt, und es ist gewiss, dass 0,3 Meter oberhalb der Form Schmelzung des Roheisens und der Schlacken beginnt.

Nach Hrn. Ebelmen ist der Raum des Hohofens, in wel-em sich das Maximum der Hitze findet, sehr klein, und zwar Folge der Schnelligkeit, mit welcher die Kohlensäure da-rch zu Kohlenoxyd wird, dass sie eine Kohlenmenge auf-amt, welche der in ihr enthaltenen gleich ist.

Weiter stellt Hr. Ebelmen, gestützt auf Dulong's Ver-che, ein Resultat auf, das beim ersten Anblicke sehr aus-rordentlich erscheint, welches man aber schwerlich abweisen nn, *dass nämlich die Verwandlung der Kohlensäure in Koh-oxyd von einer beträchtlichen Abkühlung begleitet sein müsse;*

demgemäss kann der Raum der grössten Hitze nur eine sehr geringe Ausdehnung haben, und über diesen Raum hinaus muss die Einwirkung der aufsteigenden Säule auf die absteigende viel schwächer sein, als wenn die Kohlensäure der erstern nicht in Kohlenoxyd verwandelt würde.

Es entwickeln nämlich 2 Liter Sauerstoff, wenn sie 2 Liter Kohlensäure bilden, eine Temperatur von 2232°, während sie, wenn sie 4 L. Kohlenoxyd bilden, nur 780° Hitze entbinden. Es ist also eine Ursache da, welche unaufhörlich bewirkt, dass die Temperatur von 2232 auf 780° sinke.

Es ist klar, dass die vorhergehende Beobachtung uns in den Stand setzt, sehr genau die Schachtöfen, in welchen die zu behandelnden Stoffe mit einer hinreichenden Menge Brennmaterial vermengt sind, um die Kohlensäure in Kohlenoxyd zu verwandeln, von den Reverberiröfen zu unterscheiden, wo das Brennmaterial, von den zu behandelnden Stoffen getrennt, in einer dünnen Schicht auf dem Roste liegt.

Verfolgen wir nun mit Hrn. Ebelmen die Untersuchung der Ursachen, welche für die Darstellung des Eisens eine so hohe Temperatur nothwendig machen, als sie im Hohofen entwickelt wird, so sehen wir zuerst, dass das Gewicht des Erzes, des Flussmittels und des Brennmaterials, welche hineinkommen, nur die Hälfte des Gewichtes der aufsteigenden Säule beträgt, welche austritt, und dass folglich die spec. Wärme der drei genannten Bestandtheile der absteigenden Säule viel geringer ist als die der Gase in der aufsteigenden Säule; mithin ist es nicht die Erhitzung des Erzes, Flussmittels und Brennmaterials, welche die Nothwendigkeit der so hohen Temperatur des Hohofens erklärt.

Die Hauptursachen der Abkühlung der aufsteigenden Säule im Schachte sind die Austrocknung des Minerals, des Flussmittels und des Brennmaterials und dann die Austreibung der Kohlensäure aus dem kohlensauren Kalke des Zuschlages.

Von der andern Seite haben wir gesehen, wie grossen Einfluss auf die Abkühlung des obern Theils des Gestelles der Umstand hat, dass die Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandelt wird.

Nun giebt es noch eine dritte Ursache für die Abkühlung der aufsteigenden Säule, nämlich die ganze Hitze, welche durch die Reduction des Eisens, oder in anderen Worten, durch die

Uebertragung des Sauerstoffes aus dem Oxyde auf die Kohle d das Kohlenoxyd verschwinden muss, welche Einwirkung mählig in dem Schachte, der Rast und besonders in dem Gestelle vor sich geht.

Da Dulong gezeigt hat, dass 1 Litre Sauerstoff bei seiner Verbindung mit Eisen 6216 Wärmeeinheiten entwickelt, so uss ihm bei der Reduction des Oxyds diese Wärme zurückgeben werden. Da man nun weiss, dass 1 Lit. Sauerstoff, wenn er 2 Lit. Kohlenoxyd verbrennt, 6260 Wärmeeinheiten bindet, so kommt man zu folgendem merkwürdigen Resultate, dass in dem Schachte, wo das Kohlenoxyd sich zu Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffes im Eisenerze umändert, fast die genaue Ausgleichung zwischen den beiden Temperaturursachen eintritt, deren eine 6216 Wärmeeinheiten latent zu machen strebt, während die andere 6260 frei macht; demgemäss wird in dem Schachte das Eisen reducirt, ohne einen merklichen Einfluss auf die Wärme von Seiten des Kohlenoxyds.

In dem untern Theile, wo die Reduction des oxydirten Eisens unter Bildung von Kohlenoxyd stattfindet, muss, weil 1 Lit. Kohlendampf bei seiner Verbindung mit 1 Lit. Sauerstoff nur 1598 Wärme hervorbringt, während 6216 Wärmeeinheiten nöthig sind, um das Eisen vom Sauerstoffe zu trennen, offenbar die mangelnde Wärme, welche 4618 Einheiten beträgt, durch directe Verbrennung der Kohle mit Sauerstoff ersetzt werden.

Diese Betrachtungen zeigen klar, dass man nur gewinnt, wenn man das Eisenoxyd in dem Schachte durch Kohlenoxyd reducirt, anstatt es in der Rast und dem Gestelle durch directe Einwirkung der Kohle zu reduciren, und in Folge dessen machen sie den Vortheil bemerklich, der damit verbunden ist, wenn man fein vertheilte Erze anwendet, deren Reduction durch Kohlenoxyd viel besser zu bewerkstelligen ist als die der natürlichen wasserfreien Oxyde und noch mehr der Eisensilicate, welche, wenigstens bei der Temperatur des Schachtes, durch Kohlenoxyd nicht zu reduciren sind.

Die Untersuchungen des Hrn. Ebelmen setzen uns in den Stand, eine genügende Erklärung von der Uebereinstimmung der Form des Hohofens mit seinem Zwecke zu liefern, eine Erklärung, die nicht ohne alles Interesse ist, weil sie den Beweis liefert, dass die Praxis nach zahlreichen Versuchen dahin

gelangt ist, denjenigen pyrotechnischen Apparat zu construiren, der am besten zur Reduction der Eisenerze, die man darin behandelt, geeignet ist, wenn man nämlich diejenigen Brennmaterialien anwendet, die heut zu Tage im Gebrauche sind.

Die Luft, welche durch die Gebläse horizontal bis zum Windstein (*contrevent*) geblasen wird, erhebt sich gleich darauf vertical in dem Gestelle, dessen ganze Weite sie füllt, und die Höhe dieses Theils des Ofens muss um so grösser sein, je mehr die Schwerflüssigkeit der Erze auf eine höhere und gleichmässiger vertheilte Temperatur dringt.

In der Rast, wo man annehmen darf, dass das Eisen Kohle aufzunehmen und durch Kohle reducirt zu werden beginnt, ist die genaue Berührung des Gases mit den Bestandtheilen der absteigenden Säule nicht mehr so nothwendig als in dem Gestelle, wodurch sich die Erweiterung dieses Theils des Ofens gerechtfertigt findet.

Da endlich das Erz den grössten Theil seines Sauerstoffes durch die Berührung des Kohlenoxyds im Schachte verliert, so sieht man, wie die Gestalt dieses Theils des Ofens als abgestumpfter Kegel, dessen grössere Basis unten ist, die Gase der aufsteigenden Säule einzwängt und dadurch, dass dieselben zu einer innigern und längern Berührung mit dem Erze gezwungen werden, die reducirende Einwirkung des Kohlenoxyds auf das Eisenoxyd begünstigt.

3) *Anwendung der Gase des Hohofens als Brennmaterial.*

Zwei unterschiedene Umstände treten ein, wenn es sich darum handelt, von den Gasen des Hohofens als Brennmaterial Gebrauch zu machen.

Der erstere ist der, wo man auf eine mittlere Temperatur Massen erheben will, deren Oberfläche mehr oder weniger Ausdehnung hat, wie dieses stattfindet, wenn die Gebläseluft oder das Wasser einer Dampfmaschine zu erwärmen ist, wenn Erze und Brennmaterialien getrocknet, Holz gedörrt, Kalk oder Ziegel gebrannt werden sollen.

Der zweite ist der, wo man eine bedeutende Hitze entwikkeln will, wie sie das Frischen des Roheisens und die Bearbeitung des gefrischten Eisens erfordert. Bei diesem letzten Umstande muss man die Gase so viel als möglich von Wasser-

dampf befreien und sie in constanter Menge zuführen, eben so wie die Luft, welche sie verbrennen soll. Diess muss in einem sehr verengten, der Ausströmungsmündung nahe liegenden Raume geschehen, damit die Temperatur dieses Raumes ununterbrochen sehr hoch sei.

Besonders zu dem erst angegebenen Gebrauche hat Hr. Aubertot von 1809—1811 die brennbaren Gase seines Hohofens verwendet.

Die Anwendung desselben Brennmaterials zum Frischen des Eisens und zur weitern Verarbeitung des Stabeisens, eine natürliche Folge von Hrn. Aubertot's Arbeit, fesselt jetzt ernstlich die Aufmerksamkeit der Eisenhüttenleute, und um sie zu erweitern und den Gegenstand durch die Wissenschaft klarer zu machen, hat Hr. Ebelmen den letzten Theil seiner Untersuchungen diesem Gebiete zugewandt.

Er giebt zunächst einen Ueberblick des von Hrn. Faber-Dufour zu Wasseralfingen zum Puddeln des Roheisens eingerichteten Apparates, wendet dann die Ergebnisse seiner Analysen auf die Wärmeproduction an, welche durch Verbrennung der Gase des Hohofens von Clerval und Audincourt bewirkt wird, wenn man die Gase bei der Gicht und in den verschiedenen Theilen des Schachtes bis inclusive zu dem Gipfel der Rast auffängt.

Hohofen von Clerval.

Die Wärmemengen, welche sich jede Minute entwickeln würden, wenn man die aufgefangenen (trocknen) Gase verbrennte, würden betragen:

An der Gicht	8849,5	Wärmeeinheiten	= 1360	Centigr.
bei 2,67 M. unterhalb	8483,2	—	= 1462	—
bei 4 — —	9484,0	—	= 1637	—
bei 5,33 — —	10765,0	—	= 1826	—
bei 5,67 — —	10947,0	—	= 1832	—

Hohofen von Audincourt.

Eben so:

An der Gicht	13910,0	Wärmeeinheiten	= 1298	Centigr.
bei 3,33 M. unterhalb	13923	—	= 1693	—
bei 4,33 — —	14990	—	= 1732	—

bei 5,50 M. unterhalb 14529 Wärmeeinheiten = 1850 Centigr.
bei 6,67 — — 16080 — = 1850 —
bei 8,04 — — 15084 — = 1877 —

Hr. Ebelmen kommt zu einem sehr merkwürdigen Resultate, nämlich, dass die brennbaren Gase, welche sich in der aufsteigenden Säule beim Austritte aus der Gicht befinden, eine Quantität Brennmaterial enthalten, dessen Hitze in dem Hohofen von Clerval durch 62, in dem von Audincourt durch 67 ausgedrückt wird, wenn man die des angewandten Brennmaterials gleich 100 setzt. So ist also die nutzenbringende Wirkung des im Hohofen zu Audincourt angewandten Brennmaterials auf ⅓ seines wahren Werthes reducirt.

Dieses Resultat ist eher ein Minimum als ein Maximum, weil der Hohofen von Audincourt nach einem guten Modell construirt ist, weil ferner Hr. Ebelmen in seinen Rechnungen die anfängliche Temperatur der Luft, die in den Ofen tritt, gleich Null gesetzt hat, wie ebenfalls die der brennbaren Gase, welche aus dem Ofen treten, weil er ferner die aus dem Holze entwickelten brennbaren Materien, welche die Schwefelsäure condensirt, nicht mit in Anschlag gebracht hat. Demnach ist es klar, dass, da Roheisen bei 1200° schmilzt, die durch Verbrennung der Gase des Hohofens erzeugte Temperatur genügen wird, um das Eisen zu frischen und zu strecken. Aber, fragt sich nun, wo soll man in den Hohöfen die Gase auffangen? Wollte man sie aus der untern Hälfte des Schachtes nehmen, so würde man Gefahr laufen, den Unterhalt des Ofens zu stören; wollte man sie aus der Nähe der Gicht nehmen, so würde man sich eines Theils ihrer nützlichen Wirkung berauben. Hr. Ebelmen meint, dass es doch vorzuziehen sei, sie an dieser letzten Stelle zu schöpfen, dass man aber dann Erze in den Ofen bringen müsse, die vorher bei 300° geröstet seien. Nähme man diess Verfahren an, so könnte man die gute Wirkung noch dadurch erhöhen, dass man das feinvertheilte Erz mit Holzsägespänen oder Kohlenstaub vermengte, dann zu Steinen formte und endlich brennte, wie es Hr. Berthier seit langer Zeit angerathen hat.

Nachdem Hr. Ebelmen seine Untersuchungen zu dem Puncte fortgeführt hat, bei dem wir jetzt angekommen sind, hat er sich folgende Frage gestellt: Wäre es nicht in vielen Zweigen

der Metallurgie vortheilhaft, das Brennmaterial statt im festen, im luftförmigen Zustande anzuwenden?

Es ist nämlich die Temperaturgrenze, welche man auf Herden erreichen kann, wenn man Kohle mit einem Ueberschusse an Luft von 0° verbrennt, 2232°, und, wenn die Luft von 300° ist, 2518°.

Aber diese Temperatur ist auf einen kleinen Raum beschränkt, weil die im ersten Augenblicke entstehende Kohlensäure im nächsten Augenblicke mit reissender Schnelligkeit zu Kohlenoxyd verwandelt wird.

Verbrennt man die Kohle auf dem Roste eines Flammenofens mit Hülfe eines scharfen Luftstromes, so ist, wenn die Schicht des Brennmaterials dick ist, nur in einem sehr kleinen Bezirke erhöhte Temperatur, da die alsbald in Kohlenoxyd umgesetzte Kohlensäure einer Abkühlung Raum giebt; ist hingegen die Kohlenschicht dünn, so ist es sehr schwer, einen Luftüberschuss zu vermeiden, und dann erniedrigt dieser Ueberschuss die Temperatur, welche durch Bildung der Kohlensäure entsteht. Schliesslich sieht man also aus der Schwierigkeit, womit diese Extreme vermieden werden, wie schwer es ist, den ganzen Nutzen der Kohle zu gewinnen.

Von diesen Betrachtungen ausgehend, hat Hr. Ebelmen einen kleinen Ofen construirt, in welchem Kohlenoxyd durch atmosphärischen Sauerstoff, welcher eine hinlänglich dicke Kohlenschicht durchstreicht, gebildet wird, welches dann in der Folge, noch versehen mit seiner ganzen thermometrischen Wärme, auf einem passend construirten Herde verbrannt wird, zu welchem heisse Luft zuströmt. Die so hervorgebrachte Temperatur war hinreichend, um Roheisen zu schmelzen.

Nachdem ferner Hr. Ebelmen eingesehen hatte, dass es unmöglich sei, die Kohle eines Hohofens mit Wasser zu verbrennen, weil bei der Reaction der Körper dann zu viel Wärme latent wird, ist er darauf gefallen, einen Strom von Wasserdampf unmittelbar oberhalb des Rostes, in dem obengenannten Herde eindringen zu lassen, während Luft von unterhalb des Rostes zuströmt. Mit Hülfe dieses Kunstgriffes erhielt er ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff, dessen Verbrennung Hitze genug gab, um Roheisen zu schmelzen. Aber die Thatsache, die aus diesem letztern Versuche klar wird, ist die Mög-

lichkeit, die für Eisenarbeiten nöthige Temperatur durch Anwendung von Anthraciten, trocknen erdigen Steinkohlen schlechter Qualität, Lösche *(fraisil des halles)*, Kohlenstaub, Torf u. s. w. zu erzielen, die bei den gewöhnlichen Verfahrungsweisen der Verbrennung wenigstens nicht mit Vortheil angewandt werden können.

Es ist zu wünschen, dass Hr. Ebelmen seine Versuche fortsetze; würde der Erfolg sie krönen, so gäbe diess eine schöne Erfüllung des ersten Gedankens einer Anwendung der verlorenen Flamme der Hohöfen. Es ist auch zu wünschen, dass Hr. Ebelmen sich den Versuchen hingeben könne, die er über Bestimmung der Temperatur in verschiedenen Theilen des Hohofens im Sinne hat, denn wie wahrscheinlich auch die Genauigkeit der Temperatur sein mag, die er ihnen, ausgehend von den genauesten Angaben, welche die Physik besitzt, angewiesen hat, so kann doch eine experimentelle Controle, welche Resultate sie auch bringen mag, immer nur von höchstem Nutzen sein.

Das sind die Untersuchungen, die unserer Prüfung zugestellt worden sind. Die Ausdehnung des Berichtes, den wir davon gegeben haben, ist sonder Zweifel durch die Wichtigkeit des Gegenstandes, die Schwierigkeiten, welche er darbot, die Gewandtheit, mit welcher diese beseitigt sind, und die Genauigkeit der erhaltenen Resultate gerechtfertigt. Wir haben jetzt, Dank sei es diesen Untersuchungen, eine richtige Vorstellung von dem, was wirklich ein Hohofen ist, wir wissen, dass die hohe Temperatur der untern Hälfte des Gestelles nur unter der Bedingung einer starken Abkühlung eintritt, welche aus der Verwandlung der Kohlensäure, des ersten Verbrennungsproductes, in Kohlenoxyd entspringt, und wir wissen ausserdem, dass durch eine Art von Compensation dieses gasige Oxyd im Stande ist, $\frac{4}{5}$ des Erzes in dem Schachte zu reduciren; endlich wissen wir, dass weniger als $\frac{1}{3}$ der entwickelten Hitze nützlich angewandt wird, und sind folglich im Stande, alle nützlichen Folgen des glücklichen Gedankens zu übersehen, den Hr. Aubertot gehabt hat, Nutzen von der verlorenen Flamme seiner Hohöfen zu ziehen.

XLV.

Verbrennung im luftverdünnten Raume.

(Athenäum 1841. p. 673.)

Hr. Hearder machte aufmerksam auf eine Selbstentzün-
g eiserner Bomben, wovon neuerdings Beispiele vorgekom-
n waren, und erwähnte einige Versuche, welche er vor
ireren Jahren über Verbrennung im Vacuum angestellt, die
r mit Genauigkeit fortzusetzen, ihm nicht vergönnt war, weil
Unfall ihn des Gesichtes beraubte. Sie bezogen sich auf
Veränderung und Verhinderung des Verbrennungsprocesses
ch verminderten Druck. Folgende sind einige von den Ver-
hen, welche er näher angab: Verschiedene Gemenge von
lorsaurem Kali mit Hutzucker, Schwefel, Arsenik, schwar-
n Schwefelantimon u. s. w. wurden nach einander unter die
ocke der Luftpumpe gebracht, sammt einem kleinen Gefäss
t Schwefelsäure. Die Glocke wurde entleert, und mittelst ei-
s durch den Obertheil beweglichen Metalldrahtes wurde ein
nbündelchen zuerst in die Schwefelsäure getaucht und dann
mit das Gemenge von chlorsaurem Kali berührt, doch in kei-
n Falle konnte eine Verbrennung erzielt werden. Eine kleine
ervescenz und im Finstern sehr schöne Lichtfunken wurden
och wahrgenommen. Das Experiment wurde umgekehrt, in-
n man das Gemenge in die Säure schüttete, aber auch ohne
rbrennung.

In ein Champagnerglas wurde ungefähr 1 Unze Salpeter-
re gegossen, dann einige Gran chlorsaures Kali und Phos-
r hineingeworfen; in wenigen Secunden erzeugten sich glän-
de Lichtblitze unter der Säure; setzte man aber das Glas
er die Glocke und leerte diese aus, so hörte das Leuchten
h wenigen Pumpenzügen auf. Bei erneuertem Luftzutritt
,das Leuchten wieder hervor, und so umgekehrt. Um die
perimente mannigfaltiger zu machen, unternahm es Hr. Hea-
l e r, ein Stück Platindraht durch eine starke galvanische Bat-
e in heftigem Glühen zu erhalten. Dieser wurde nach Ent-
ung der Glocke mit Schiesspulver in Berührung gebracht,
e dass dieses sich entzündete. Die Theile, die den Draht
führten, schmolzen und hefteten sich an ihn an, und man sah,
s sie beim Rothglühen des Drahtes kochten und allmählig

verdampften. Während dieses Vorganges fiel ein dicker brauner Rauch auf den Boden des Recipienten. Darnach wurde Luft hinzugelassen, und sobald das Barometer einen halben Atmosphärendruck anzeigte, entzündete sich das Pulver mit einem hellen Scheine. Das Experiment wurde wiederholt, aber Stickstoff wurde statt der atmosphärischen Luft hineingelassen, und die Entzündung fand statt, als $\frac{1}{4}$ von der Capacität des Recipienten hineingelassen war. Ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Arsenik verbrannte, wenn das Quecksilber 2 Zoll gefallen war. Chlorsaures Kali und Schwefelantimon forderten eine viel grössere Luftmenge, um zu verbrennen. Welche brennbaren Gemenge man auch anwandte, die Verbrennung geschah stets mit einer viel geringern Quantität Stickstoff als Luft. Bei den Versuchen mit Antimon und Arsenik wurde Eisendraht statt des Platins angewandt, da letzteres durch die Verbrennung jener Körper jedesmal zerstört wurde. Hr. Hearder meint, dass die so beobachtete Wirkung daher entsteht, dass die gebildeten Gase im Augenblicke ihrer Entstehung so verdünnt sind, dass sie sich im ganzen Recipienten verbreiten müssen, wodurch ihrer concentrirten Einwirkung auf die anderen Ingredienzen vorgebeugt wird.

XLVI.

Ueber die Verbrennung des Anthracits und seinen Werth als Brennmaterial für Dampfmaschinen und andere Oefen.

Von

A. FYFE.

(Athenäum 1841. p. 831.)

Da der Verf. beschäftigt war, den Werth von Hrn. Bell's Patentofen zu prüfen, so verfiel er darauf, einige Versuche über den Gebrauch des Anthracits in Verbindung mit diesem Systeme zu machen. Was man mit dem Apparate zu erreichen beabsichtigt, ist die Sicherheit einer bedeutenderen Verdampfung, indem man erhitzte Luft, gemengt mit den Producten der Verbrennung, durch Röhren in den Kessel leitet, welche, vom Wasser umgeben, so die Verdampfung befördern, und dann

einträgliche Benutzung des aus dem Brennmaterial gewonnenen und beim Durchgange durch das Wasser nicht abgegebenen Wärmestoffes zur Förderung des Verbrennens unter dem Kessel.

Es hat sich bei der Eisenbearbeitung gefunden, dass Anthracit mit Hülfe erhitzter Luft vortheilhaft benutzt werden kann; daher Verf. zog deshalb in Erwägung, dass die Versuche mit diesem Apparate (dessen innere Vorzüge er in dieser Mittheilung aber durchaus nicht erörtert) eine vortheilhafte Gelegenheit darböten, um Gewissheit zu erhalten, in welcher Weise dieses Brennmaterial mit Erfolg unter Dampfkesseln könne angewandt werden. Der dem Verf. vorliegende Anthracit war indessen von geringer Qualität, da die Analyse nur 71,4 festen Kohlenstoffes und 13,3 einer flüchtigen brennbaren Substanz lieferte; die Experimente wurden auch unter anderen erschwerenden Umständen angestellt. Dennoch werden die Resultate eines Versuches, der ununterbrochen 8½ Stunden dauerte, vorgelegt. Bei diesem Versuche wurden 448 Pfd. Anthracit in gleichen Mengen und Zeiträumen von 2 Stunden auf das Feuer geschüttet. 3560 Pfd. Wasser von 45° wurden in den Dampfkessel gepumpt und unter einem Drucke von 17 Pfd. auf den Quadratzoll verdampft. Zieht man 40½ Pfd. unverbrannter Kohle ab, welche durch den Rost fielen, so fand sich, dass die Menge des verdampften Wassers für jedes Pfd. Kohle sich auf 8,73 Pfd. belief. Wenn das Wasser, womit gespeist wurde, eine Temperatur von 212 Grad gehabt hätte, so würde die Verdampfung 10,03 Pfd. betragen haben. Während dieses Versuches überstieg die Luft in den Röhren des Kessels nie die Temperatur von 430°, aber bei späteren Gelegenheiten erhob sie sich bis auf 700°.

Die Meinung des Verfassers geht dahin, dass, wenn Anthracit vollständig verbrannt wird, man die wirkliche verdampfende Kraft desselben in geradem Verhältnisse zu der in ihm enthaltenen Menge festen Kohlenstoffes finden wird, und dass diese mit Abzug des Verlustes an Wärme, welche an das Mauerwerk des Ofens abgegeben und durch den Kamin entlassen wird, um den Zug zu unterhalten, die ganze Wärme, die sich aus dem festen Kohlenstoffe entbindet, an das Wasser abgegeben werden wird, weil aus gutem Brennmaterial nur ein

unbedeutendes oder gar kein Entweichen von Gasen stattfindet; daher rührt die gesteigerte Wirksamkeit des Anthracits.

Aus der Analyse einer Anzahl Anthracitproben fand der Verf., dass der Gehalt an festem Kohlenstoff bis auf 90 p. C. steigt. Die verdampfende Kraft dieses Materials, nach Berthier's *(la voie sèche)* Process bestimmt, würde 12,3 Pfd. Wasser auf jedes Pfd. Kohle betragen. Er berechnet, dass 6 Pfd. Anthracit 1 Cubikfuss Wasser verdampfen würden, und zwar unter den gewöhnlich obwaltenden Umständen eines Dampfkessels, wobei er das höchste spec. Gew. der bituminösen Kohle auf 1,280 annimmt, während das des Anthracits 1,410 beträgt, was einen Unterschied von beinahe 10 p. C. zu Gunsten des letztern ausmacht, wenn man den Raum in Betracht zieht, in welchem er aufgeschüttet werden kann.

Es ist wesentlich, dass der Verbrennungsprocess dergestalt vor sich gehe, dass der Dampf schleunig entwickelt werde. Die Fähigkeit des Anthracits, diess zu bewirken, untersucht der Verf. und zeigt durch Experimente, dass die Verbrennung des Anthracits so beschleunigt wurde, dass sie eine bedeutendere Verdampfung in gegebener Zeit bewerkstelligte, als man mit bituminöser Kohle erreichen kann. Dieses Resultat wird in gewisser Weise dem Gebrauche der erhitzten Luft zugeschrieben.

Der Verf. empfiehlt, dem Ofen den Anthracit durch den Kessel hindurch mittelst einer Röhre zuzuführen, damit er daselbst erhitzt werde, ehe er den Rost erreicht, wodurch denn auch die Decrepitation vermieden und Regelmässigkeit in der Dampfentwickelung gesichert wird.

Literatur.

Beiträge zur Naturgeschichte des Diamants. Von Dr. A. Petzholdt. Dresd. u. Leips., in d. Arnold'schen Buchhandl. 1842. 8. 56 S.

Physikalisch-chemisches Hülfsbuch, die verschiedenen Eigenschaften u. chemischen Processe aller ökonomisch-pharmaceutisch und technisch wichtigen Körper auf anschauliche Art zu bequemer Uebersicht darstellend. Von Zenneck, Prof. d. Naturgesch. u. Chem. in Stuttgart. Berlin 1842, bei C. F. Amelang. 8. 300 S.

Populäres Handbuch der organisch-technischen Chemie. Nach den neuesten Quellen bearbeitet von C. G. Quarizius, Apotheker in Dessau. Berlin 1842, bei C. F. Amelang. 8. 640 S.

XLVII.

Über die Verschiedenheit der Form bei isomorphen Krystallen.

Von

M. L. FRANKENHEIM.

In der so eben erscheinenden zweiten Abtheilung der *Act. Acad. Nat. Cur.* habe ich den Versuch gemacht, sämmtliche bisher beobachtete Krystalle zu charakterisiren und systematisch zu ordnen. Die Charakteristik besteht aus der chemischen Formel und den Dimensionen der Grundform, die Eintheilung enthält die Stufen der Classe, Ordnung, Familie, Gattung und Art. Die Charaktere der vier höheren Abtheilungen beruhen auf dem Grundgesetz der Krystallographie, dem Gesetze der Rationalität, und ihre Anzahl wird daher durch die Theorie bestimmt. Auch die *Gattung*, welche alle einander isomorphen Körper enthält, ruht ausschliesslich auf den Dimensionen der Grundform; aber die Anzahl hängt von den beobachteten Krystallen ab, obgleich ich nicht glaube, dass sie sich noch beträchtlich, z. B. mehr als das Doppelte, vermehren wird. Eine eigene *Art* endlich bildet jeder chemisch oder krystallographisch sich vor anderen unterscheidende Körper aus. Ihrer werden daher, wenn alle noch fehlenden Beobachtungen angestellt sein werden, so viele sein, wie die der krystallisirten, d. h. erstarrten unorganischen Körper.

Ausser der systematischen Zusammenstellung der Krystalle enthält die Abhandlung mehrere theoretische Untersuchungen, von denen ich diejenigen, welche sich auf die Unterschiede der Winkel innerhalb der Gattung beziehen, hier zusammenstellen will.

Verbindungen isomorpher Krystalle in jedem Verhältnisse.

Die Arten einer Gattung sind entweder *rein* oder *gemischt* (Zwischenarten). In jenen sind die Bestandtheile nach den gewöhnlichen Gesetzen der Chemie mit einander verbunden, so im Kalkspath, Talkspath und vielleicht auch in demjenigen Braunspath, der aus gleichen Mischungsgewichten kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Talk besteht. Die Zwischenarten sind krystallisirte Verbindungen von zwei oder mehreren isomorphen Körpern in sehr verschiedenen, vielleicht jedem Verhältnisse;

ihre Eigenschaften stehen zwischen denen der reinen Arten und bilden einen Uebergang zwischen ihnen, da sie je nach der relativen Menge der Bestandtheile der einen oder der andern näher liegen. Da die gemischten Arten sich in ihren physischen Eigenschaften wie homogene Körper zu verhalten scheinen, so nimmt man in ihnen, wie bei flüssigen Verbindungen von Alkohol oder Salzen mit Wasser, eine *molecüläre* Verbindung, d. h. eine innige Durchdringung der Bestandtheile an.

Aber diese Analogie ist nicht vorhanden. In den Auflösungen ist eine zwar nicht chemische, aber sehr energische *cohäsive* Verwandtschaft zwischen den Körpern, welche im Stande sind, den Aggregatzustand aufzuheben, und Producte hervorbringt, deren relative Quantitäten in der Regel für jede Temperatur vollkommen fest sind. Bei den festen Körpern ist gar keine Verwandtschaft vorhanden, ihre Verbindung hängt von den zufälligen Umständen bei der Erstarrung ab; ist diese schnell, so bleibt eine grosse Quantität der zusammenkrystallisirenden Stoffe mit einander verbunden, wird sie langsam und vorsichtig geleitet, so krystallisiren sie isolirt von einander, und man würde den Zustand, in dem sich die Verbindung isomorpher Körper befindet, gewiss nicht von dem, in welchem sich andere zusammenkrystallisirte Salze befinden, unterschieden haben, wenn sie sich nicht durch ihre Durchsichtigkeit und ihre Krystallisation beinahe wie homogene Körper verhielten.

Aber *Durchsichtigkeit* ist kein Beweis von Homogeneität. Sie ist bei der als Tabaschir bekannten sehr porösen Kieselerde so gross, dass man das Brechungsverhältniss messen konnte, und sie würde unstreitig noch vollständiger gewesen sein, wenn die Kieselerde statt mit Luft mit einem andern ihr in der Lichtbrechung nahe stehenden Körper gemengt gewesen wäre. Aehnliche Erscheinungen sind an anderen, theils porösen, theils mit anderen festen oder flüssigen Stoffen gemengten Körpern gar nicht selten; sie sind durchsichtig, wenn sie nicht bei hoher Politur spiegeln, weil diejenigen Theile der Lichtwelle, welche nicht in der Richtung der regelmässigen Reflexion oder Refraction liegen, grösstentheils durch Interferenz vernichtet werden. Auch ist die Durchsichtigkeit bei den gemischten Arten nur eine seltene Ausnahme. Der reine kohlensaure Kalk ist als Kalkspath wie als Arragonit wasserhell, aber eine ge-

ringe Quantität eines an sich eben so wasserhellen kohlensauren Salzes macht den Krystall trübe, zuweilen fast undurchsichtig. Der natürliche Arragonit, der immer kohlensauren Strontian enthält, ist auch nie ganz wasserhell. Dasselbe ist bei dem Schwerspath, dem Apatit und beinahe allen natürlichen Verbindungen der Fall, von denen sonst gut ausgebildete und von fremden, nicht isomorphen Körpern freie Krystalle sehr selten durchsichtig sind, obgleich ihre Bestandtheile es für sich im hohen Grade sind. Dagegen sind künstliche Krystalle, die man vor Einmengungen sowohl isomorpher als heteromorpher Körper bewahrt hat, durchsichtig, wie Doppelspath oder Bergkrystall.

Auch die *Krystallisation* ist bei den gemischten Arten selten so vollkommen wie bei den reinen Arten. Der reine Kalkspath hat eine weit grössere Anzahl von Nebenflächen als die mit isomorphen Salzen gemischten Kalkspathe, überhaupt findet sich in diesen an sich wasserhellen Salzen Reichthum in der Ausbildung, gewöhnlich mit Durchsichtigkeit verbunden. Aber der Durchgang, der im Kalkspath so vollkommen ist, ist in den gemischten Arten oft unterbrochen, ja zuweilen in krystallographisch gleichen Richtungen nicht gleich stark. Dass die Krystallform darnach im Ganzen regelmässig bleibt, darf nicht befremden. Auch der Quarz bedeckt trotz der Titannadeln, die er umschliesst, ganz regelmässige Höhlungen. Einflüsse aller Art verhindern im Topas, Gips, Kalkspath und Diamant keinesweges eine regelmässige Form. Bei den isomorphen Körpern tritt noch ein Umstand hinzu, der selbst sehr starke Beimengungen fast unschädlich macht, nämlich die regelmässige Lagerung der isomorphen Krystalle (s. *meine* Abhandl.: *Pogg. d. Ann. 1836. XXXVII. 516).* Wo, wie in der tesseralen Classe oder bei Aggregirung von rectangulären oder hexagonalen Prismen die Krystallformen vollständig übereinstimmen, wird auch der Raum ganz ausgefüllt, und der Krystall kann so regelmässig sein wie in den reinen Arten; wo aber zwischen den Winkeln ein gewisser, immer kleiner Unterschied ist, da wird die Krystallisation zwar etwas gestört und es bleiben immer einige kleine Zwischenräume übrig, aber die Oberfläche und die Durchgänge bleiben eben und spiegelnd und auch die Durchsichtigkeit wird in einem höhern Grade bewahrt. Indessen ist die Bildung in den gemischten Arten nur

ausnahmsweise ganz regelmässig, gewöhnlich ist sie mehr oder weniger gestört. Die Oberfläche und die Durchgänge sind oft gekrümmt, oft rauh, zuweilen sogar wie gebrochen; Durchgänge und Winkel, die einander gleich sein sollten, werden ungleich, und gar manche secundäre Fläche von abnormem Zeichen, manche als selbstständig aufgeführte Art verdankt ihr Dasein blos dieser zwar parallelen, aber doch nicht jede Störung vermeidenden Gruppirung. Es ist nicht schwer, diejenige Gruppirung der Kryställchen der reinen Arten anzugeben, aus denen jede an den gemischten Arten beobachtete Anomalie hervorgehen musste.

Man ist also nicht genöthigt, anzunehmen, dass die gemischten Arten homogene Verbindungen von eigenthümlicher Krystallform seien und dass das Gesetz der festen Proportionen bei der Verbindung isomorpher Körper nicht allgemein gültig sei, sondern dieses wichtige Gesetz bleibt — mit Ausnahme der Auflösungen, wo die Verbindung von einer nicht chemischen, sondern von der Cohäsion abhängenden Ursache herrührt — unangetastet. Also

1) nur die reinen Arten sind homogen, nur sie haben eine eigenthümliche Krystallform;

2) die Krystalle der gemischten Arten sind regelmässige Gruppirungen der Krystalle der reinen Arten. Die Grösse der Gemengtheile ist nicht kleiner als bei Gemengen von Krystallen verschiedener Gattungen;

3) der Mangel an Durchsichtigkeit und an Glätte, die Krümmung der Durchgänge, die scheinbare Brechung der Flächen und die Verschiedenheit krystallographisch gleicher Winkel und Durchgänge rührt gewöhnlich von einer Ungleichförmigkeit in der Gruppirung von Krystallen her, die sich nicht in ihrer ganzen Oberfläche an einander lagern können und deren relative Menge nicht an allen Theilen eines Krystalles gleich gross ist.

Ein Argument anderer Art, das auf dieselben Resultate führt, aber hier blos angedeutet werden kann, bieten die Versuche von Rudberg, Svanberg und meine eigenen über die Abkühlung von Legirungen dar.

2. Einfluss der Wärme auf die Krystallwinkel.

Um einen Krystall vollständig zu bestimmen, müsste man

se Winkel und Dimensionen für eine gewisse Temperatur, B. 0°, angeben und dann als Function der Temperatur die ränderungen, welche sie durch Wärme erleiden. Man ist r noch sehr weit von der dazu nothwendigen Kenntniss der mente entfernt. Die einzigen genauen Beobachtungen, die r besitzen, sind von Mitscherlich an dem Kalkspath, ei- en ihm isomorphen Arten und an dem Arragonit angestellt. s *Kalkspath*, den er untersuchte, hatte der Scheitelwinkel 5° 4′ bei 0° und 8′34″ weniger bei 100°C. Die *erste* Co- ne der Tabelle ist die Grösse, um welche die Scheitelwinkel r genannten Krystalle bei 0° grösser sind als beim Kalkspath. e *zweite* enthält die Differenz der Winkel bei 0° und 100°; e *dritte* die Grösse, um welche die Scheitelwinkel der übrigen rystalle dem Winkel am Kalkspath bei 0° näher stehen als bei 0°. Die *vierte* ist der Quotient der ersten und dritten Columne.

	1.	2.	3.	4.
Bitterspath	71′	4′6″	4′28″	16
Eisenspath	116′	2 22	6 12	19
Bitterspath vom Pfitschthal	138′	3 29	5 5	27.

In dem letzten dieser Krystalle war die Zusammensetzung hr gemischt und die Flächen vielleicht nicht ganz glatt. Da- r rührt vermuthlich die Abweichung in der Tabelle. Die rystalle entfernen sich von einander mit dem Steigen der Tem- ratur, durch Abkühlung werden also die Unterschiede kleiner d bei den ersten zwei Krystallen beinahe in einem der Dif- renz ihrer Winkel von dem Kalkspathwinkel gleichen Verhältnisse.

Bei dem *Arragonit* werden die Winkel durch Erwärmung verändert, das sie sämmtlich denen des Weissbleierzes näher cken, und zwar um eine der Differenz der Winkel nahe pro- rtionale Grösse (s. *System der Krystalle*, *S. 95*). Nun ist war das kohlensaure Blei nicht untersucht, es wird aber wahr- heinlich durch Wärme stärker verändert als der kohlensaure alk. Diese Krystalle würden sich daher durch Abkühlung ander nähern. Auf so schwacher Grundlage ist es unmöglich, ne Theorie zu bauen. Das Folgende kann daher blos als Ver- uthung gelten.

1) Die entsprechenden Winkel von zwei oder mehreren iso- orphen Krystallen verändern sich mit der Temperatur so, dass ie entweder alle zu- oder alle abnehmen.

2) Durch Abkühlung treten die Arten einander näher; sie werden aber bei keiner endlichen Temperatur einander gleich, dieses würde erst bei einer unendlich niedrigen Temperatur tsattfinden.

3) Die Form, welcher sich die Krystalle einer Gattung durch Abkühlung asymptotisch nähern und die nur durch Rechnung gefunden werden kann, ist allen Arten gemeinsam und als *Urform* der Gattung anzusehen.

4) Die Unterschiede zwischen den Winkeln isomorpher Krystalle stammen blos aus der ungleichförmigen Wirkung der Wärme auf Körper von verschiedener Zusammensetzung *).

5) Es ist sehr wahrscheinlich, dass ein allseitig gleicher Druck den Winkel in derselben Richtung verändert wie die Abkühlung.

3. *Die krystallische Reihe der Körper.*

Wenn man die dem Calcium im Kalkspath isomorphen Metalle nach der Grösse des Endkantenwinkels im Rhomboëder ordnet, so findet man die Reihe:

(Ca, Pb) und (Ca, Ba); Ca; Fe und Mn; Mg.

Eine solche Reihe mag *krystallische* Reihe heissen. Aehnliche Reihen können leicht aus den zu den tetragonalen und hexagonalen Classen gehörenden Gattungen abgeleitet werden. In den minder symmetrischen Classen, deren Charakteristik aus zwei oder mehreren Gliedern besteht, ist es nur dann möglich, eine krystallische Reihe aufzustellen, wenn die Krystalle immer dieselbe Reihenfolge behielten, nach welchem Winkel oder welcher Dimension man sie auch ordnen mag. Dieses ist auch in vielen Gattungen der Fall, z. B. der Gattung, zu welcher der Arragonit gehört. Sie hat die krystallische Reihe:

Ba; Sr und Ba; Ca.

Diese, mit der des Kalkspaths vereinigt, führt auf:

Ba; Sr und Pb; Ca; Fe und Mn; Mg,

wobei die wärmeren Krystalle vor den kälteren stehen. Durch Verbindung mehrerer krystallischer Reihen, wenn die Beobachtungen dazu ausreichten, könnte man eine sich über alle

*) Ich habe diese Ansicht schon 1829 bekannt gemacht. Später hat Johnston eine ähnliche Hypothese aufgestellt.

[illegible] Körper ausdehnende *allgemeine krystallische* Reihe [illegible], in der einige Körper, die sich in verschiedenen isomeren Zuständen fänden, an mehreren Orten vorkommen würden. Allein die Messungen sind dazu lange nicht genau genug. Die Gattungen haben sehr häufig Ausnahmen von jener Regel, indem ihre Arten für verschiedene Winkel verschiedenen Reihen zu folgen scheinen. Sind nun auch diese Ausnahmen um so seltener, je besser die Beobachtungen sind, so ist es doch für jetzt unmöglich, in der Theorie weiter zu gehen. In der Krystallographie, wie in jeder Natur-Wissenschaft bei ihrem Beginnen, hält man seine Aufmerksamkeit vornehmlich auf das Uebereinstimmende in den Formen gerichtet. Für das Abweichende sind die Beobachtungen nur in verhältnissmässig geringer Anzahl und selbst diese nur selten zuverlässig.

Wenn die Existenz jener krystallischen Reihen sich bestätigen sollte, so würden sie wahrscheinlich in mehreren Puncten mit denjenigen Reihen übereinkommen, welche man erlangt, indem man die Körper nach dem Einflusse der Wärme auf ihr spec. Gewicht und nach dem neuerlich mit so vielem Scharfsinne von H. Kopp untersuchten Mischungs-Volumen ordnet. Ich werde auf diesen Gegenstand an einem andern Orte zurückkommen.

XLVIII.

Ueber die Anwendung der Krystallkunde auf die Bestimmung der Mischungsgewichte *).

Von

M. L. FRANKENHEIM.

Die Isomorphie bietet dem Anscheine nach das sicherste Mittel dar, um die relativen Mischungsgewichte zweier Körper zu bestimmen; denn wenn zwei isomorphe Verbindungen sich chemisch nur dadurch unterscheiden, dass für die Quantität *a* des einen Körpers die Quantität *b* des andern eintritt, so dürfte man, man möchte von den Principien der Atomistik ausgehen

---

*) Aus *meinem* System der Krystalle in den *Act. Acad. Nat. Cur. V. XIX. P. II. p. 139*, mit einigen Abänderungen.

oder nicht, wohl annehmen, dass nicht nur der erste Körper dem zweiten gleich krystallisiren kann, sondern dass die Menge *a* des einen und die Menge *b* des andern gleiches Volumen haben, und dass verschiedene isomorphe Verbindungen auch auf dasselbe Verhältniss für die einfachen Stoffe führen müssen. Dass dieses der Fall nicht ist und man vielmehr auf einander widersprechende Resultate gelangt, will ich in den folgenden Blättern nachweisen. Die Beobachtungen, auf die ich mich dabei stütze, stehen in dem *System der Krystalle*, auf welches durch Zeichen (wie 4. C. 10) verwiesen wird, d. h. Classe IV. Ordnung III. Gattung 10. Das Zeichen U bedeutet, dass die Ordnung unbekannt ist, also den Anhang zu einer Classe.

1. Mischungsgewichte des Silbers und Kupfers.

Kupfer und Silber sind zwei in mehrfacher Beziehung einander nahe stehende Körper. Sie krystallisiren in derselben Form (I. B. 1); sie gehen auch viele isomorphe Verbindungen theils mit demselben, theils mit isomorphen Körpern ein und bieten mehrere Mittel dar, um ihr relatives Mischungsgewicht zu bestimmen. Aber die Resultate, die man auf diese Weise erlangt, sind einander widersprechend. Diese sehr merkwürdige Erscheinung wollen wir nun näher betrachten.

Das *Silberoxyd* ist dem Na isomorph, und dieses in vielen Verbindungen dem K, Ca u. s. w., und zwar so, dass

100,0 Calcium durch 113,6 Natrium und 528,0 Silber

vertreten werden. Wenn man sich daher bei der Bestimmung der Mischungsgewichte nur auf die Beobachtungen an Krystallen stützt, und man nimmt aus Gründen, die wir hier nicht zu untersuchen haben, Ca = 256,0, so muss man Na = 290,9 und Ag = 1351,6 setzen.

Das *Kupferoxyd* ist in mehreren Verbindungen bald dem Mn, Fe, bald dem Ca isomorph, und es würde daher Cu=395,7 gesetzt werden, wenn Ca = 256,0 ist.

Es verhalten sich also Cu : Ag = 395,7 : 1351,6 = 1 : 3,416. So ist es in den Oxydsalzen, die, da sie niemals unmittelbar isomorph vorkommen, nur durch Vermittelung des Natrons und des Kalkes mit einander verglichen werden können. In den *Schwefelverbindungen* vertreten sich dagegen Kupfer und Silber unmittelbar, so dass:

1351,9 Ag + 201,2 S = 791,4 Cu + 201,2 S,

nämlich im *Glaserz* und *Kupferglaserz (I. A. 1)*, im *Fahlerz (I. B. 2)*, im *Polybasit (III. A. 4)*, im *Kupferglanz* und *Silberkupferglanz (IV. C. 10)* und vielleicht auch im *Bournonit* und *Weissgültigerz (IV. A. 5)*. Kupfer und Silber verhalten sich also hier wie 1:1,708. Die relativen Zahlen für das Silber, je nachdem man, das Kupfer als Einheit genommen, sein Mischungsgewicht aus dem Oxyd oder aus der dem Oxyd entsprechenden Schwefelverbindung ableitet, verhalten sich wie 2:1. Dieses ist ein Widerspruch, der sich durch keine Abänderung eines Mischungsgewichtes des Kupfers und des Silbers beseitigen lässt. Wenigstens eins der beiden Metalle tritt aus den Regeln, denen die Körper sonst zu gehorchen pflegen, heraus; ob aber das Kupfer oder Silber, oder beide Metalle anomal sind, kann nur aus der Vergleichung mit anderen Metallen hervorgehen. Ich beschränke mich dabei auf die Resultate, die sich aus den Tabellen ergeben. Man hat zwar zur Bestimmung der Mischungsgewichte auch andere Eigenschaften benutzt, namentlich die Mischungswärme und das Mischungsvolumen *). Aber wenn schon ein Princip auf Widersprüche zu führen scheint, so hat man von der Anwendung mehrerer, dem Anscheine nach aus sehr verschiedenen Quellen stammender Principien nur Verwirrung zu erwarten.

Wir wollen nun zuerst die Stellung des *Silbers* im Vergleich zu denjenigen Stoffen betrachten, bei welchen keine Anomalie gefunden ist. Das Silber, in seinem Berzelius'schen Mischungsgewicht genommen, hat, wie erwähnt, in vielen Fällen mit dem Natron gleiche Formen, also Ag = Na. Ferner ist

AgCl und AgBr = NaCl = KCl *(I. A. 1)*;

AgS + AgSe = AgTe = PbS = MnS *(I. A. 1)*;

AgNC. KNC = RNC. KNC [R = Hg, Cd, Zn] *(I. U. 1)*.

Auch hat das Schwefelsilber überall, wo es als Basis in ein Schwefelsalz eintritt, die Form AgS, welches überhaupt bis jetzt

*) Diese beiden Ausdrücke habe ich schon seit vielen Jahren gebraucht, um die Quotienten des spec. Gewichtes in die Wärmecapacität und das Mischungsgewicht zu bezeichnen. *Mischungsvolumen* ist dasselbe, was man jetzt Atomvolumen oder specifisches Volumen zu nennen pflegt.

die einzige vom Silber bekannte Schwefelstufe ist, die einen Bestandtheil von Krystallen bildet. Also, von seinem Verhältniss gegen Kupfer abgesehen, verhält sich das Silber überall so normal wie das Natrium oder das Blei, mit denen es manche Aehnlichkeit hat.

Bei dem *Kupfer* kommt Ċu und Cu, Ću und Cu, theils für sich, theils in Verbindungen, krystallinisch vor. Die Kupferoxydsalze gleichen den Salzen des Ca, Mn und anderen ähnlichen Oxyden. Aber ein dem K Cl isomorphes Cu Cl oder Cu Cl ist nicht bekannt. Es soll vielmehr ein ĊuI in Würfeln krystallisiren. CuS scheint hexagonal zu sein, dagegen kommt Cu S *(I. A. 1)* in einer dem Pb S gleichen Form vor, und hier und noch in einer zweiten Gattung *(IV. C. 10)* wie Ag S. Es gleicht also, wenn man unter R die gewöhnlichen Metalle K, Na, Zn, Pb versteht, Ṙ dem Ċu, aber Ṙ dem Ću. Dieses wird noch bestätigt durch die Analysen des *Fahlerzes*. Die Formel desselben wird zwar, seitdem H. Rose es analysirt hat,

$$= (\dot{Fe}, \dot{Zn})_3 (\dddot{As}, \dddot{Sb}) + 2(\dot{Cu}, \dot{Ag})_4 (\dddot{As}, \dddot{Sb})$$

gesetzt, aber diese Formel entspricht den Analysen nicht ganz.

Ich theile, um dieses zu zeigen, die zuverlässigen Analysen sämmtlich mit, ziehe aber, da eben durch diese Arbeit von H. Rose die Isomorphie von Ag und Ću erwiesen ist, diese beiden Bestandtheile zusammen, eben so Żn + Fe und $\dddot{As} + \dddot{Sb}$. Dann ist, wenn man die in Procenten angegebenen Quantitäten der Stoffe durch ihre Mischungsgewichte dividirt:

$\dddot{As} + \dddot{Sb}$;	Fe + Żn;	Ću + Ag;	Fe + Zn + Cu + Ag		
11,5	14,3	32,3	46,6	H. Rose	Fahlerz
11,1	12,9	30,2	43,1	—	—
11,2	13,3	31,5	44,8	—	—
11,2	13,4	30,7	44,1	—	—
10,9	12,8	29,4	42,2	—	—
10,2	11,6	28,1	39,7	—	—
9,5	13,5	26,1	38,7	—	—
10,0	15,9	29,7	45,6	Bromeis	—
12,6	6,6	38,6	45,2	Kudernatsch	Tennantit
14,4	9,8	31,6	34,4	Jordan	—

Nach der Formel müsste die Summe Fe + Żn etwa halb

so gross sein wie $\dot{C}u + \dot{A}g$, aber dieses ist nicht immer der Fall; das Verhältniss ist offenbar in verschiedenen Varietäten ungleich, und nur das haben sie mit einander gemein, dass sie sämmtlich Verbindungen von $(\dot{F}e, \dot{Z}n)_4$ $(\dddot{A}s, \dddot{S}b)$ und $(\dot{C}u, \dot{A}g)_4$ $(\dddot{A}s, \dddot{S}b)$ in verschiedenen Verhältnissen sind. In dem eigentlichen *Fahlerz* beträgt das erste der beiden Schwefelsalze immer noch mehr als $\frac{1}{3}$ des zweiten. Aber im *Tennantit* tritt jenes Salz gänzlich zurück, und er besteht beinahe ausschliesslich aus dem zweiten Salze. Der Tennantit ist in allen seinen sich auf die Krystallform beziehenden Eigenschaften dem Fahlerze gleich und offenbar nur eine Varietät desselben; wir können daher die allgemeine Formel dieses Schwefelsalzes setzen: $(\dot{F}e, \dot{Z}n, \dot{A}g, \dot{C}u)_4$ $(\dddot{A}s, \dddot{S}b)$.

In dem Fahlerze vertreten also $\dot{A}g$ und $\dot{C}u$ das $\dot{F}e$ und $\dot{Z}n$. Das Silber tritt auch in diese Schwefelverbindungen mit demselben Mischungsgewicht ein, wie in die Sauerstoffverbindungen; das Kupfer dagegen verdoppelt in diesen Verbindungen sein Mischungsgewicht, wenn es dem Zn und Fe isomorph wird.

Eine Ausnahme von dieser Regel scheint das Kupfer in den Verbindungen des *Selenkupfers* mit *Selenblei (I. A. 1)* zu machen, indem für diese Körper die Formeln

$$\dot{P}b\dot{S}e + \dot{C}u\dot{S}e;\quad 2\dot{P}b\dot{S}e + \dot{C}u\dot{S}e;\quad 4\dot{P}b\dot{S}e + \dot{C}u\dot{S}e$$

gegeben werden. Aber die Analysen von H. Rose und Kersten geben solche feste Verbindungen keinesweges, sondern zeigen erstens, dass man statt $\dot{C}u\dot{S}e$ wenigstens mit demselben Rechte $\dot{C}u\dot{S}e$ setzen kann, und zweitens, dass sich beide Körper nicht immer in rationalen Verhältnissen verbinden. Diese Analysen sind:

Cu	=	6,3	12,4	12,6	15,1	24,4
Pb	=	30,8	28,8	25,8	27,5	22,8
Ag	=	—	—	—	—	0,6
Fe	=		1,2			3,7
Se	=	37,0	37,8	37,8	?	43,2.

Man sieht erstens, dass weder $\dot{P}b\dot{S}e$, $\dot{C}u\dot{S}e$, noch $\dot{P}b\dot{S}e$, $\dot{C}u\dot{S}e$ mit den Analysen vollkommen übereinstimmt, man müsste denn, wozu jedoch gar kein genügender Grund angegeben wird, Fe oder $\ddot{F}e$ als eingemengt ansehen. Nimmt man an, dass eine dem Buntkupfererz oder dem Schwefelkies ähnliche Selenver-

bindung beigemengt ist, wie es bei den Schwefelverbindungen beinahe allgemein der Fall ist, so würde die Formel der Tabelle mit den Analysen sehr nahe übereinkommen. Zweitens finden sich die Verhältnisse von Pb:Cu wie 4,9, 2,3, 2,0, 1,8, 0,9, was selbst, wenn man diese Verbindung als fest ansehen wollte, nur bei einer Isomorphie von Selenkupfer und Selenblei zulässig wäre. Aber das dem Schwefelblei isomorphe Schwefelkupfer ist nicht CuS, sondern $\dot{C}uS$.

Das *Silber* verhält sich also in allen von uns untersuchten Verbindungen vollkommen normal. Sie führen sämmtlich auf das ursprünglich von Berzelius angenommene Mischungsgewicht, nämlich 1351,6. Die Anomalie liegt im *Kupfer*. Es ist sogar von unserem begrenzten Standpuncte aus unmöglich, ihm ein festes Mischungsgewicht anzuweisen; man gelangt zu zweien, die sich wie 1:2 verhalten. Was bei dem Kupfer erwiesen ist, beschränkt sich nicht auf diesen Körper, der sonst keine Spur von Anomalie zeigt. Auch bei anderen Körpern, der Kohle, dem Schwefel, dem Phosphor, mehreren Metallen und wahrscheinlich auch dem Silber selbst ergeben sich bei einer genaueren Kenntniss ihrer Formen ähnliche Resultate. Man wird finden, dass sie mehrere in rationalem Verhältnisse gegen einander stehende Mischungsgewichte annehmen, oder mit anderen Worten:

> Die Körper, einfache wie zusammengesetzte, kommen in verschiedenen Zuständen vor, die zwar das mit einander gemein haben, dass sie ohne Hinzutreten eines wägbaren Stoffes in einander verwandelt werden können und ihre Mischungsgewichte in rationalen Verhältnissen haben, sich aber sonst als ganz verschiedene Körper verhalten.

So giebt diese scheinbare Anomalie, obgleich sie bis jetzt *in voller Strenge* nur am Kupfer nachgewiesen werden kann, uns einen Blick in die Lehre von der Isomerie, der für die Constitution der Verbindungen und das Verhältniss, in welchem einige der vornehmsten quantitativ zu bestimmenden Eigenschaften der Körper: Mischungswärme, Mischungsvolumen, spec. Gew. der Dämpfe, Krystallform u. a. m. gegen einander stehen, grosse Aufklärung verheisst. Aber diese Untersuchungen müssen mit sorgfältiger Kritik geführt werden, damit man bei einer Theorie, die Alles zu erklären scheint, nicht eben dadurch, wie

früher bei der Elektricität und dem Galvanismus, jede Erklärung in ein vages Raisonnement auflöse.

2. *Der Wasserstoff.*

Die Eintheilung der Körper in *elektrisch-positive* und *elektrisch-negative* bezieht sich auf's Wasser, nicht weil Wasser an sich elektrisch-indifferent wäre, sondern weil das Wasser, wie bei dem spec. Gewicht und der Wärmecapacität, eine passende Einheit darbot. Wie es nicht leichte und schwere, sondern nur, im Vergleich gegen andere Körper, leichtere und schwerere giebt, so kann man einen Körper nur im Verhältnisse zu einem andern positiv- oder negativ-elektrisch nennen. Jeder Körper, mit Ausnahme der an der äussersten Grenze der elektrischen Reihe stehenden, kann daher positiv oder negativ werden, und dieses wird auch an dem Wasser beobachtet, das bald die Stelle einer Säure, bald die einer Basis annimmt. Ein drittes, dass sich Wasser mit einem andern Körper als neutraler Stoff verbindet, ist, wissenschaftlich streng genommen, nicht möglich, denn zwei in der elektrischen Reihe an demselben Orte stehende Körper können sich nie verbinden; zu einer jeden Verbindung ist ein elektrischer Unterschied der Körper nothwendig, und je grösser dieser ist, desto inniger ist die Verbindung; indessen kann man, wenn man nur über die Principien einig ist, von jener Strenge im Ausdrucke abstehen und die zuerst von Graham vorgeschlagene Eintheilung der Wasserverbindungen in saure, basische und salinische beibehalten.

Es ist nun die Frage, ob jene auf dem rein chemischen Standpuncte aufgestellte Vergleichung des Wassers mit einer Säure, einer Basis und einem Salze sich auch auf dem Gebiete der Krystallkunde bestätigt, ob das Wasser Verbindungen eingeht, die den Verbindungen jener Körper isomorph sind. Bis jetzt ist noch kein Beispiel davon bekannt geworden. Die Untersuchung wird dadurch schwierig, dass die Wassergehalte sehr oft unrichtig angegeben sind. Als ich vor einigen Jahren die krystallographischen Tabellen zuerst entwarf, konnte ich kein einziges zuverlässiges Beispiel finden. Seitdem haben genauere Analysen die Uebereinstimmung der Form in einigen Krystallen auch an der chemischen Zusammensetzung hergestellt. Ich will diejenigen herausheben, die sich in den Tabellen finden.

1) Die *phosphorsaure Yttererde* $\dot{Y}_3 \ddot{\dot{P}}$ *(II. B. 9)*, das *saure phorphorsaure Kali* $\dot{K}\dot{H}_2\ddot{\dot{P}}$ sind isomorph, nämlich die Logarithmen der Grundverhältnisse der normalen 9,850 und 9,834. Jenes besteht nach Berzelius aus 96,1 $\dot{Y}_3\ddot{\dot{P}}$, 3,9 $\dot{Fe}_3\ddot{\dot{P}}$ und einer Spur von Fluor. Das Fluor findet sich in den meisten natürlichen phosphorsauren Salzen in verschiedener Menge, die nirgends genau bestimmt, aber immer nur gering ist. In unserem Salze ist die Menge des Fluors so klein, dass man bei der Entwerfung der Formel davon absehen und $\dot{Y}_3\ddot{\dot{P}}$ als die wesentliche Zusammensetzung ansehen darf. $\dot{Y}_3$ also $= K\dot{H}_2$.

2) *Pikrinsalpetersaures Kali* $\dot{K}\dot{N}_3C_{12}H_2O_{13}$ *(IV. U. 3)*, *Pikrinsalpetersäure* $\dot{H}\dot{N}_3C_{12}H_2O_{13}$,

jenes	0,1707	0,4834	0,3127,
dieses	1580	4350	2770.

Man nahm noch vor Kurzem in der Säure das eine Mischungsgewicht Wasser nicht an. Genauere Analysen haben aber seine Anwesenheit bestätigt.

3) *Haidingerit* $\dot{Ca}_2\dot{H}_3\ddot{\dot{A}}s$ *(IV. D. 2)*, *saures arseniksaures Natron* $\dot{Na}\dot{H}_4\ddot{\dot{A}}s$,

jenes	0,3051	0,3871	0,0820
dieses	3012	3889	0877,

also $\dot{Ca}_2 = \dot{Na}\dot{H}$.

4) *Phosphorkupfererz* $\dot{Cu}_5\dot{H}_{5-6}\ddot{\dot{P}}$ *(V. A. 24)*, *phosphorsaures Natron-Ammoniak* $\dot{Na}\dot{N}H_4\dot{H}_9\ddot{\dot{P}}$,

jenes	9,5483	0,0284	0,4801;	72° 25′
dieses	5459	0367	4908;	80° 42′.

Das Grundverhältniss und die Ausbildung, die sich unter andern dadurch auszeichnet, dass *100* fehlt, sind also in beiden fast identisch. Nur die Winkel *010—001* sind etwas mehr von einander verschieden, als man es bei isomorphen Körpern zu finden pflegt, nämlich über 8°. Aber dieser Winkel ist nicht selbst beobachtet, sondern nur aus den Prismen berechnet, diese sind wenigstens im Phosphorkupfererz nur annähernd beobachtet, und eine Abweichung von 1° in den Prismen reicht schon hin, um einen Unterschied von fast 8° in dem Winkel *010—001* hervorzubringen. Aus diesem Grunde habe ich mich nicht gescheut,

beide Salze in *eine* Gattung zu vereinigen, obgleich diese Uebereinstimmung immer weniger zuverlässig bleibt als bei den vorhergehenden drei Gattungen. Wenn man im Phosphorkupfererz $6\dot{H}$ annimmt, so ist $\dot{C}u_5 = \dot{N}a\,\dot{N}H_4 \cdot \dot{H}_8$.

Diese Beispiele werden hinreichen, um zu beweisen, dass das Wasser den Basen $\dot{R}$ isomorph sein kann. Die Isomorphie ist nämlich hier, wie überall, nur eine Fähigkeit, gleiche Gestalt anzunehmen, keine Nothwendigkeit, und schliesst eine Verschiedenheit der Form in vielen, ja den meisten Verbindungen nicht aus. Indessen finden sich auch beim Wasser noch einige Beispiele von Isomorphie, die zwar dem Zweifel Raum lassen, aber einer Erwähnung wohl werth sind.

5) *Huraulit* $(\dot{F}e\,\dot{M}n)_5\,\ddot{\dot{P}} + \dot{H}_5\,\ddot{\dot{P}} + \dot{H}_{2-3}$? *(V. B. 11)*,

phosphorsaures Ammoniak $(\dot{N}H_4)^2\dot{H}_3\,\ddot{\dot{P}}$,

jenes 9,773 9,985 0,212; 68°

dieses 8182 9582 1400; 66°46′.

Nach Dufresnoy's Analyse besteht der Huraulit aus $100\,\ddot{\dot{P}}$, 60 Fe, 173 Mn, 375 $\dot{H}$ in Mischungsgewichten. Dieses führt auf unsere Formel, die aber nur annähernd ist, weil der Gehalt an Säure und Wasser nur in ganzen Zahlen 38 p. C. und 18 p. C. angegeben ist. Dürfte man einen Theil des Wassers als hygroskopisch ansehen und Huraulit $= \dot{R}_5\,\ddot{\dot{P}} + \dot{H}_5\,\ddot{\dot{P}}$ setzen, so würde seine Zusammensetzung derjenigen des phosphorsauren Ammoniaks gleich und $\dot{H} = \dot{F}e$. Da auch die Winkel ziemlich stark abweichen, so kann man natürlich keinen grossen Werth auf diese Uebereinstimmung legen.

6) *Witherit* $\dot{B}a\,\ddot{C}$ *(IV. C. 3)*,

kohlensaures Ammoniak $2\dot{N}H_4\,\ddot{C}_2 + 3\dot{H}$,

jenes 0,1676 0,3950 0,2274; 110 011

dieses 1722 3982 2260; 110.

In der Form ist die Uebereinstimmung ganz entschieden. Die Zusammensetzung würde es ebenfalls, wenn die Formel

$$2\dot{N}H_4\,\ddot{C}_2 + 2\dot{H} = \dot{N}H_4\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}$$

wäre, aber es wird bei der zweiten Formel ½ Mischungsgewicht Wasser mehr angegeben. Zwar wird in den Ammoniaksalzen der Wassergehalt sehr oft etwas zu gross gefunden,

so ist z. B. bis vor ganz kurzer Zeit die Zusammensetzung des mit dem schwefelsauren Kali isomorphen schwefelsauren Ammoniaks zu $\dot{N}H_4\ddot{S}\dot{H}$ gegeben, und man ist wahrscheinlich erst durch die Isomorphie selbst auf die Unrichtigkeit dieser Bestimmung aufmerksam geworden, aber die Zusammensetzung des kohlensauren Ammoniaks rührt von einem zu ausgezeichneten Analysten her, als dass ich mir mehr als eine Vermuthung erlauben dürfte.

7) *Weinsaures Kali* $\dot{K}C_4H_2O_5$ *(V. A. 15)*,

Weinsäure $\dot{H}C_4H_2O_5$ *(V. A. 12)*.

Ihre Charakteristik ist nach Brooke:

jenes	9,8790	9,9935	0,1145	89°30′	II
dieses	9,8967	9886	0,0919	79°13′	—

Also stimmen Grundverhältniss, Structur und Ausbildung nahe überein, beide sind auch in derselben Familie hemiëdrisch, aber weil der Unterschied in dem Winkel von *010—001* über 10° beträgt, und ich keine Veranlassung hatte, die Beobachtungen von Brooke zu bezweifeln, so habe ich sie meinem Grundsatze gemäss, nach welchem ich mich bei Entwerfung der Tabelle streng an die Beobachtungen hielt, in verschiedene Gattungen gestellt. Aber schwerlich ist diese grosse Uebereinstimmung nur zufällig; die beiden Krystalle gehören wahrscheinlich in *eine* Gattung. Besser ist es jedoch, einige Isomorphien zu opfern, als durch Zulassung so grosser Winkelunterschiede, die man nicht von Beobachtungsfehlern herleiten kann, sich jeder sichern Grundlage zu seinen Untersuchungen zu berauben.

8) *Kaliumfluorür* $\dot{K}\dot{F}$ *(I. A. 1)*,

Kaliumfluorid $\dot{K}\dot{F}.\dot{H}\dot{F}$.

Da die Familie und selbst die Ordnung noch nicht mit Zuverlässigkeit bekannt sind, so ist ihre Zusammenstellung nur hypothetisch. Sind sie wirklich als isomorph anzusehen, so ist $\dot{K}=\dot{H}$.

9) *Ammoniak-Quecksilber-Chlorid* $\dot{N}H_2Hg.\dot{C}l$ *(I. C. 1)*,

Salmiak $\dot{N}H_4\dot{C}l$.

Da beide zwar der tesseralen Classe, aber wahrscheinlich *einer* Familie, und zwar einer an Arten armen, angehören, so hat ihre Isomorphie eine etwas grössere Wahrscheinlichkeit als diejenige der Fluoride. Doch möchte die Vertretung von $Hg=\ddot{H}$

diesem Falle einige Schwierigkeit vom chemischen Standpuncte aus erfahren.

10) Der *Serpentin (IV. A. 1)* ist $\dot{M}g_2\dot{H}\ddot{S}i$, d. i. die Chrysolithformel, wenn darin 1 $\dot{M}g$ durch 1 $\dot{H}$ ersetzt ist. Vom chemischen Standpuncte und nach den in diesem Abschnitte angeführten Beispielen auch vom krystallographischen aus, hat diese Vertretung von $\dot{H}$ und $\dot{M}g$ nichts Unwahrscheinliches. Ob sie aber in den sogenannten Serpentin-Krystallen wirklich stattfindet, darüber müssen Beobachtungen entscheiden, und am zuverlässigsten im polarisirten Lichtstrahl, wenn man hinlänglich durchsichtige Krystalle finden kann. Für jetzt hat die Ansicht, dass es Afterformen seien, mehr Wahrscheinlichkeit für sich.

Die mir bis jetzt bekannt gewordenen Beispiele von Isomorphie sind also in der Reihenfolge, in der ich sie absichtlich aufgeführt habe, folgende:

1) $\dot{Y}_3 = \dot{K}\dot{H}_2$ 2) $\dot{K} = \dot{H}$ 3) $\dot{C}a_2 = \dot{N}a\dot{H}$
4) $\dot{C}u_5 = \dot{N}a\dot{N}\dot{H}_4\dot{H}_3$ 5) $\dot{F}e_5 = (\dot{N}\dot{H}_4)4\dot{H}$? 6) $\dot{B}a_2 = \dot{N}\dot{H}_4\dot{H}$?
7) $\dot{K} = \dot{H}$? 8) $\dot{K} = \dot{H}$? 9) $\dot{H}g = \dot{H}$?

Also mit Ausnahme des K ist kein Metall dem H unmittelbar isomorph, sondern das H ist im Verein mit einem Metalle zwei, drei oder fünf M. G. eines andern Metalles isomorph.

Es ist wahrscheinlich, dass man künftig unter den Krystallformen der sogenannten organischen Säuren und ihrer Salze noch mehrere andere Beispiele von Vertretung der $\dot{R}$ Basen durch $\dot{H}$ vorfinden werde. Denn je zusammengesetzter ein Körper ist, desto weniger Einfluss hat die Verschiedenheit von einem seiner Bestandtheile auf die Eigenschaften des Ganzen, desto ähnlicher werden die Umstände, unter denen sich die Verbindungen bilden, und desto leichter wird eine Isomorphie beobachtet. So ist z. B. die Gestalt vieler *wasserfreien* oder *wasserärmeren schwefelsauren Salze* von derjenigen der gleich zusammengesetzten chromsauren Salze sehr verschieden, und dennoch gehören oft viele dieser Salze, wenn sie mit vielem Wasser oder noch einem andern schwefelsauren Salze verbunden sind, derselben Gattung an. Dieses ist auch der Fall bei den organischen Säuren, bei der Phosphor- und Arseniksäure, wo oft von 10—20 und mehr Mischungsgewichten, die zu ei-

nem Salze vereinigt sind, nur 1—2 Mischungsgewichte
andere ersetzt werden dürfen, um ein anderes und dann
wöhnlich isomorphes Salz zu bilden.

Alle oben angeführten Beispiele beziehen sich auf
sches Wasser. Die Verbindungen, in denen das Wasse
elektro-negativer Bestandtheil eintritt, sind weit weniger h
und ihre Krystallformen nur sehr selten bekannt. Ein Bei
wo Wasser einer Säure isomorph wird, ist vielleicht im

doppelt-kohlensauren Kali $\dot{K}\ddot{H}\ddot{C}_2$ *(V. A.*

Trona $\dot{N}a_2\ddot{H}_4\ddot{C}_3$,

also $\dot{H}_2\ddot{H}_2\ddot{C}_4 = \dot{N}a_2\ddot{H}_4\ddot{C}_3$

und $\ddot{C} = \ddot{H}_2$; $C = 2\ddot{H}$,

eine höchst interessante Isomorphie — wenn sie erwiesen
aber die Unterschiede sind ziemlich bedeutend.

Ein paar Beispiele, wo das Wasser einem Salze isom
zu werden scheint, also von *salinischem Wasser*, sind:

1) $Na_2\dot{H}\ddot{P}.\ddot{H}_9$ *(V. B. 10)*,

$Na_2\dot{H}\ddot{P}.3\ddot{H}_9$

jenes	9,8216	9,9041	0,0825;	61° 38′
dieses	8226	9182	0956;	58° 46′;

wenn das erste dieser Salze statt 10 Mischungsgewichten
enthält, so würde das zweite Salz $2\ddot{H}_8$ mehr enthalten, d.
viel Wasser, dass dessen Sauerstoffmenge derjenigen des
gen Theils des Salzes gleich käme.

2) $Ba\ddot{C}l\ddot{H}_2$ *(IV. A. 3)*,

$K\ddot{C}l.Hg\ddot{C}l\ddot{H}$,

wo vielleicht $\ddot{H} = Hg\ddot{C}l$ ist. Indessen sind diese beiden
stalle, obgleich in eine Gattung gestellt, ziemlich versch
Diese Beispiele für die Isomorphie des elektro-negativen
indifferenten Wassers stehen noch zu isolirt, lassen sich,
wenn sie zuverlässig wären, noch auf andere Weise er
und verdienen daher für jetzt keine weitere Berücksichti

Wasserstoff und *Chlor* sind bis jetzt nur in einer
tung isomorph.

Isatin $\dot{N}C_{16}H_5O_4$ *(IV. D. 1)* nach G. E
Chlor-Isatin $\dot{N}C_{16}H_4ClO_4$.

Ein anderes, noch früher beobachtetes Beispiel von

rphie glaubte de la Provostaye am *Oxamethan* und *loroxamethan (IV. U. 2 u. 4)* beobachtet zu haben. Aber nn seine Beobachtungen richtig sind, findet sich hier eine morphie zuverlässig *nicht*. Ich habe dieses in meiner Abndlung ausführlich auseinandergesetzt, aber auch die Verthung ausgesprochen, dass sich de la Provostaye in den inkeln vergriffen habe und die Krystalle dennoch isomorph sind. ist sehr wahrscheinlich, dass man in Kurzem eine beträchtbe Anzahl von isomorphen Krystallen, wo Cl = H ist, kenn lernen wird.

Um die Oxyde der Form R, zu denen wir nun auch das asser rechnen müssen, zu bilden, verbindet sich 100 Sauerff mit

12,48 H; 489,92 K 290,90 Na 1265,82 Hg u. s. f.

Nimmt man, da sie isomorph sind, in ihren Oxyden eine eiche Zusammensetzung an, etwa 1 M. G. O auf 1 M. G. R, sind bei O = 100 jene Zahlen die M. G. von H, K, Na und g; oder wenn man 1 M. G. O auf 2 M. G. R nimmt:

6,24 44,96 145,45 632,91.

Dieses Verhältniss stimmt bei dem Quecksilber und dem asserstoffe auch mit dem spec. Gewicht der Dämpfe, einer genschaft, welche nächst der Isomorphie das grösste Anrecht t, bei der Bestimmung der Mischungsgewichte berücksichtigt werden, wenn man sich nämlich überzeugt hat, dass man spec. Gewichte derselben Körper vergleicht. Dieses ist bei m Quecksilber der Fall, welches sich sowohl flüssig als mpfförmig so stetig mit der Temperatur verändert, dass man t Sicherheit annehmen kann, dass es keine isomere, d. h. emische Veränderung zwischen —40° und +350° C. erlei, wie es z. B. bei dem Schwefel gewiss, bei dem Arsenik d dem Phosphor vermuthlich stattfindet. Man würde daher ahrscheinlich dem H, Hg und den übrigen Metallen dieser asse solche Mischungsgewichte gegeben haben, wie sie aus +O oder 2R + O hervorgehen, wenn man, als vor vielen hren die Mischungsgewichte bestimmt wurden, die geringste sache gehabt hätte, dem Wasser eine ähnliche Zusammenzung zuzuschreiben wie dem Quecksilberoxyde, dem Kali d dem Natron.

Sollen wir die Mischungsgewichte, die endlich nach lan-

gem Sträuben von den Chemikern aller Nationen fast ohne Abänderung angenommen sind, aufgeben, weil sie in diesem Puncte der Beobachtung nicht ganz zu entsprechen scheinen? Ich würde diese Frage bejahen, wenn in der That jeder Körper nur *ein* Mischungsgewicht hätte und wir in den Krystallformen oder in dem spec. Gewichte seines Dampfes ein zuverlässiges Mittel besässen, es aufzufinden. Aber dieses ist der Fall nicht. Wer will es verbürgen, dass unter jenen vier Oxyden, die ich beispielsweise gewählt habe, nicht auch ein $\dot{R}$ ist, das einem R eben so leicht isomorph sein kann, wie $\dot{C}u$ dem $\dot{A}g$ und $\dot{P}b$. Die Mischungsgewichte sind keine festen Zahlen. Sie bestehen aus zwei Factoren, einem rationalen 1, 2, 3... und einem in der Regel irrationalen; nur der zweite ist es, welcher durch die chemische Analyse gefunden wird und dem Körper unter allen Umständen angehört; der erste ändert sich bei dem einfachen Körper oft schon durch die Temperatur, bei dem zusammengesetzten mit der Art seiner Verbindung. Es ist daher, mit Ausnahme einiger weniger bisher schlecht bekannter Körper, besser, die Berzelius'schen Mischungsgewichte unter Vorbehalt der kleinen Correctionen, welche die beständige Verbesserung der analytischen Methoden herbeiführen wird, unverändert beizubehalten; behält man ja auch in der Sprache manche Redeform bei, die den jetzt herrschenden Regeln nicht mehr entspricht. Wir können dieses in der Chemie um so leichter, weil schon Berzelius selbst, wahrscheinlich von einer ähnlichen Vorstellung ausgehend, seine Doppelatome eingeführt und ihnen besondere Zeichen gegeben hat.

3. Isomorphie des Eisens und des Titans.

Eine Isomorphie von Eisen und Titan in ihren gewöhnlichen Mischungsgewichten hat, namentlich seit der Entdeckung der *Eisensäure* $\ddot{F}e$ (entsprechend der schwefligen Säure $\ddot{S}$) nichts Auffallendes. Sie findet sich in der Gruppe des *Eisenglanzes (III. B. 2)*, wo $\dot{F}e\ddot{T}i = \ddot{F}e$, und in der Gruppe des *Magneteisensteines (I. A. 1)*, wo $\dot{F}e_2\ddot{T}i = \dot{F}e\ddot{F}e$ ist. Man kann ferner hierher rechnen den *Kobalt-* und den *Zinnkies* (ebenfalls *I. A. 1)*:

$$\dot{C}o\,(\dddot{C}o, \dddot{F}e) = \dot{C}u\,\dot{F}e\,\ddot{S}n,$$

wo $\dot{C}u = \dot{C}o$ und $\dot{F}e\,\ddot{S}n$, da Sn dem Ti isomorph ist, $= \dddot{F}e$ oder $\dddot{C}o$. In allen diesen Fällen wird $\ddot{F}e$ oder $\dddot{F}e = \dot{R}\ddot{R}$ oder $\dot{R}\ddot{R}$. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die Oxyde und Sulfurete der Form $\dddot{R}$ als Salze, z. B. als neutrales eisensaures Eisenoxydul, angesehen werden müssen, und die spinellartigen Verbindungen nicht sowohl $\dot{R}\ddot{R}_2$, als $\dot{R}_2\ddot{R}$, d. h. basische eisensaure Salze sind.

4. *Die Thonerde.*

Die Thonerde steht, wie das Wasser, an der Grenze der gewöhnlich als Säuren oder als Basen bezeichneten Körper und gehört bald dieser, bald jener Classe an. Gewöhnlich ist sie basisch; 1 M. G. $\ddot{A}l$ entspricht in ihren Salzen 3 M. G. R und ist ihnen in einigen Fällen sogar isomorph.

1) *Vesuvian* $\dot{R}_3\ddot{S}i.\ddot{A}l\ddot{S}i$ *(II. A. 7)*,

Skapolith $\dot{R}_3\ddot{S}i.2\ddot{A}l\ddot{S}i$.

Minder zuverlässig sind:

2) *Granat* $\dot{R}_3\ddot{S}i.\ddot{A}l\ddot{S}i$ *(I. C. 1)*

Pyrop $\dot{R}_3\ddot{S}i.2\ddot{A}l\ddot{S}i$.

3) Der *Turmalin* scheint eine Verbindung von $\dot{R}_3\ddot{S}i$ und $\ddot{S}i$ in veränderlichen Verhältnissen zu enthalten.

Als *elektro-negativer* Bestandtheil ist die Thonerde

1) in der *Spinellgruppe* *(I. A. 1)*,

2) dem *Gehlenit* $= 2\dot{R}_3\ddot{A}l_2.3\dot{R}_3\ddot{S}i_2$ *(II. A. 4)* ist

der *Humboldtilith* $= \dot{R}_3\ddot{A}l_2.5\dot{R}_3\ddot{S}i_2$

isomorph, was auf Isomorphie von $\dot{R}_3\ddot{A}l$ und $\dot{R}_3\ddot{S}i$ führen würde, wenn die chemischen Formeln ganz zuverlässig wären.

3) Der *Harmotom* und der *Thomsonit (IV. A. 7)* und wahrscheinlich auch der *Desmin (IV. A. 6)* sind isomorphe Verbindungen von:

$$(\dot{R}, \dot{H})_3\,(\ddot{S}i, \ddot{A}l)_2,$$

$\dot{R}$ und $\dot{H}$, $\ddot{S}i$ und $\ddot{A}l$ zwar nicht in jedem Verhältnisse,

bindung beigemengt ist, wie es bei den Schwefelverbindungen beinahe allgemein der Fall ist, so würde die Formel der Tabelle mit den Analysen sehr nahe übereinkommen. Zweitens finden sich die Verhältnisse von Pb:Cu wie 4,9, 2,3, 2,0, 1,8, 0,9, was selbst, wenn man diese Verbindung als fest ansehen wollte, nur bei einer Isomorphie von Selenkupfer und Selenblei zulässig wäre. Aber das dem Schwefelblei isomorphe Schwefelkupfer ist nicht CuS, sondern $\dot{C}u\dot{S}$.

Das *Silber* verhält sich also in allen von uns untersuchten Verbindungen vollkommen normal. Sie führen sämmtlich auf das ursprünglich von Berzelius angenommene Mischungsgewicht, nämlich 1351,6. Die Anomalie liegt im *Kupfer*. Es ist sogar von unserem begrenzten Standpuncte aus unmöglich, ihm ein festes Mischungsgewicht anzuweisen; man gelangt zu zweien, die sich wie 1:2 verhalten. Was bei dem Kupfer erwiesen ist, beschränkt sich nicht auf diesen Körper, der sonst keine Spur von Anomalie zeigt. Auch bei anderen Körpern, der Kohle, dem Schwefel, dem Phosphor, mehreren Metallen und wahrscheinlich auch dem Silber selbst ergeben sich bei einer genaueren Kenntniss ihrer Formen ähnliche Resultate. Man wird finden, dass sie mehrere in rationalem Verhältnisse gegen einander stehende Mischungsgewichte annehmen, oder mit anderen Worten:

> Die Körper, einfache wie zusammengesetzte, kommen in verschiedenen Zuständen vor, die zwar das mit einander gemein haben, dass sie ohne Hinzutreten eines wägbaren Stoffes in einander verwandelt werden können und ihre Mischungsgewichte in rationalen Verhältnissen haben, sich aber sonst als ganz verschiedene Körper verhalten.

So giebt diese scheinbare Anomalie, obgleich sie bis jetzt *in voller Strenge* nur am Kupfer nachgewiesen werden kann, uns einen Blick in die Lehre von der Isomerie, der für die Constitution der Verbindungen und das Verhältniss, in welchem einige der vornehmsten quantitativ zu bestimmenden Eigenschaften der Körper: Mischungswärme, Mischungsvolumen, spec. Gew. der Dämpfe, Krystallform u. s. m. gegen einander stehen, grosse Aufklärung verheisst. Aber diese Untersuchungen müssen mit sorgfältiger Kritik geführt werden, damit man bei einer Theorie, die Alles zu erklären scheint, nicht eben dadurch, wie

früher bei der Elektricität und dem Galvanismus, jede Erklärung in ein vages Raisonnement auflöse.

2. *Der Wasserstoff.*

Die Eintheilung der Körper in *elektrisch-positive* und *elektrisch-negative* bezieht sich auf's Wasser, nicht weil Wasser an sich elektrisch-indifferent wäre, sondern weil das Wasser, wie bei dem spec. Gewicht und der Wärmecapacität, eine passende Einheit darbot. Wie es nicht leichte und schwere, sondern nur, im Vergleich gegen andere Körper, leichtere und schwerere giebt, so kann man einen Körper nur im Verhältnisse zu einem andern positiv- oder negativ-elektrisch nennen. Jeder Körper, mit Ausnahme der an der äussersten Grenze der elektrischen Reihe stehenden, kann daher positiv oder negativ werden, und dieses wird auch an dem Wasser beobachtet, das bald die Stelle einer Säure, bald die einer Basis annimmt. Ein drittes, dass sich Wasser mit einem andern Körper als neutraler Stoff verbindet, ist, wissenschaftlich streng genommen, nicht möglich, denn zwei in der elektrischen Reihe an demselben Orte stehende Körper können sich nie verbinden; zu einer jeden Verbindung ist ein elektrischer Unterschied der Körper nothwendig, und je grösser dieser ist, desto inniger ist die Verbindung; indessen kann man, wenn man nur über die Principien einig ist, von jener Strenge im Ausdrucke abstehen und die zuerst von Graham vorgeschlagene Eintheilung der Wasserverbindungen in saure, basische und salinische beibehalten.

Es ist nun die Frage, ob jene auf dem rein chemischen Standpuncte aufgestellte Vergleichung des Wassers mit einer Säure, einer Basis und einem Salze sich auch auf dem Gebiete der Krystallkunde bestätigt, ob das Wasser Verbindungen eingeht, die den Verbindungen jener Körper isomorph sind. Bis jetzt ist noch kein Beispiel davon bekannt geworden. Die Untersuchung wird dadurch schwierig, dass die Wassergehalte sehr oft unrichtig angegeben sind. Als ich vor einigen Jahren die krystallographischen Tabellen zuerst entwarf, konnte ich kein einziges zuverlässiges Beispiel finden. Seitdem haben genauere Analysen die Uebereinstimmung der Form in einigen Krystallen auch an der chemischen Zusammensetzung hergestellt. Ich will diejenigen herausheben, die sich in den Tabellen finden.

1) Die *phosphorsaure Yttererde* $\dot{Y}_3\dddot{P}$ *(II. B. 9)*, das *saure phorphorsaure Kali* $\dot{K}\dot{H}_2\dddot{P}$ sind isomorph, nämlich die Logarithmen der Grundverhältnisse der normalen 9,850 und 9,834. Jenes besteht nach Berzelius aus 96,1 $\dot{Y}_3\dddot{P}$, 3,9 $\dot{Fe}_3\dddot{P}$ und einer Spur von Fluor. Das Fluor findet sich in den meisten natürlichen phosphorsauren Salzen in verschiedener Menge, die nirgends genau bestimmt, aber immer nur gering ist. In unserem Salze ist die Menge des Fluors so klein, dass man bei der Entwerfung der Formel davon absehen und $\dot{Y}_3\dddot{P}$ als die wesentliche Zusammensetzung ansehen darf. $\dot{Y}_3$ also $= \dot{K}\dot{H}_2$.

2) *Pikrinsalpetersaures Kali* $\dot{K}\dot{N}_3C_{12}H_2O_{13}$ *(IV. U. 3)*, *Pikrinsalpetersäure* $\dot{H}\dot{N}_3C_{12}H_2O_{13}$,

jenes	0,1707	0,4834	0,3127,
dieses	1580	4350	2770.

Man nahm noch vor Kurzem in der Säure das eine Mischungsgewicht Wasser nicht an. Genauere Analysen haben aber seine Anwesenheit bestätigt.

3) *Haidingerit* $\dot{Ca}_2\dot{H}_3\ddot{As}$ *(IV. D. 2)*, *saures arseniksaures Natron* $\dot{Na}\,\dot{H}_4\ddot{As}$,

jenes	0,3051	0,3871	0,0820
dieses	3012	3889	0877,

also $\dot{Ca}_2 = \dot{Na}\dot{H}$.

4) *Phosphorkupfererz* $\dot{Cu}_5\dot{H}_{5-6}\dddot{P}$ *(V. A. 24)*, *phosphorsaures Natron-Ammoniak* $\dot{Na}\,\dot{N}H_4\dot{H}_9\dddot{P}$,

jenes	9,5483	0,0284	0,4801;	72° 25′
dieses	5459	0367	4908;	80° 42′.

Das Grundverhältniss und die Ausbildung, die sich unter andern dadurch auszeichnet, dass *100* fehlt, sind also in beiden fast identisch. Nur die Winkel *010—001* sind etwas mehr von einander verschieden, als man es bei isomorphen Körpern zu finden pflegt, nämlich über 8°. Aber dieser Winkel ist nicht selbst beobachtet, sondern nur aus den Prismen berechnet, diese sind wenigstens im Phosphorkupfererz nur annähernd beobachtet, und eine Abweichung von 1° in den Prismen reicht schon hin, um einen Unterschied von fast 8° in dem Winkel *010—001* hervorzubringen. Aus diesem Grunde habe ich mich nicht gescheut,

beide Salze in *eine* Gattung zu vereinigen, obgleich diese Uebereinstimmung immer weniger zuverlässig bleibt als bei den vorhergehenden drei Gattungen. Wenn man im Phosphorkupfererz $6\dot{H}$ annimmt, so ist $\dot{C}u_5 = \dot{N}a\,\dot{N}H_4 . \dot{H}_3$.

Diese Beispiele werden hinreichen, um zu beweisen, dass das Wasser den Basen $\dot{R}$ isomorph sein kann. Die Isomorphie ist nämlich hier, wie überall, nur eine Fähigkeit, gleiche Gestalt anzunehmen, keine Nothwendigkeit, und schliesst eine Verschiedenheit der Form in vielen, ja den meisten Verbindungen nicht aus. Indessen finden sich auch beim Wasser noch einige Beispiele von Isomorphie, die zwar dem Zweifel Raum lassen, aber einer Erwähnung wohl werth sind.

5) *Hurault* $(\dot{F}e\dot{M}n)_5\ddot{\dot{P}} + \dot{H}_5\ddot{\dot{P}} + \dot{H}_{2-3}$? *(V. B. 11)*,

phosphorsaures Ammoniak $(\dot{N}H_4)2\dot{H}_3\ddot{\dot{P}}$,

jenes 9,773 9,985 0,212; 68°

dieses 8182 9582 1400; 66°46′.

Nach Dufresnoy's Analyse besteht der Hurault aus $100\ddot{\dot{P}}$, 60 Fe, 173 Mn, 375 $\dot{H}$ in Mischungsgewichten. Dieses führt auf unsere Formel, die aber nur annähernd ist, weil der Gehalt an Säure und Wasser nur in ganzen Zahlen 38 p. C. und 18 p. C. angegeben ist. Dürfte man einen Theil des Wassers als hygroskopisch ansehen und Hurault $= \dot{R}_5\ddot{\dot{P}} + \dot{H}_5\ddot{\dot{P}}$ setzen, so würde seine Zusammensetzung derjenigen des phosphorsauren Ammoniaks gleich und $\dot{H} = \dot{F}e$. Da auch die Winkel ziemlich stark abweichen, so kann man natürlich keinen grossen Werth auf diese Uebereinstimmung legen.

6) *Witherit* $\dot{B}a\ddot{C}$ *(IV. C. 3)*,

kohlensaures Ammoniak $2\dot{N}H_4\ddot{C}_2 + 3\dot{H}$,

jenes 0,1676 0,3950 0,2274; 110 011

dieses 1722 3982 2260; 110.

In der Form ist die Uebereinstimmung ganz entschieden. Die Zusammensetzung würde es ebenfalls, wenn die Formel

$$2\dot{N}H_4\ddot{C}_2 + 2\dot{H} = \dot{N}H_4\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}$$

wäre, aber es wird bei der zweiten Formel ½ Mischungsgewicht Wasser mehr angegeben. Zwar wird in den Ammoniaksalzen der Wassergehalt sehr oft etwas zu gross gefunden,

so ist z. B. bis vor ganz kurzer Zeit die Zusammensetzung des mit dem schwefelsauren Kali isomorphen schwefelsauren Ammoniaks zu $\dot{N}H_4\ddot{S}\dot{H}$ gegeben, und man ist wahrscheinlich erst durch die Isomorphie selbst auf die Unrichtigkeit dieser Bestimmung aufmerksam geworden, aber die Zusammensetzung des kohlensauren Ammoniaks rührt von einem zu ausgezeichneten Analysten her, als dass ich mir mehr als eine Vermuthung erlauben dürfte.

7) *Weinsaures Kali* $\dot{K}C_4H_2O_5$ *(V. A. 15)*,

Weinsäure $\dot{H}C_4H_2O_5$ *(V. A. 12)*.

Ihre Charakteristik ist nach Brooke:

jenes	9,8790	9,9935	0,1145	89°30′	II
dieses	9,8967	9886	0,0919	79°13′	—

Also stimmen Grundverhältniss, Structur und Ausbildung nahe überein, beide sind auch in derselben Familie hemiëdrisch, aber weil der Unterschied in dem Winkel von *010—001* über 10° beträgt, und ich keine Veranlassung hatte, die Beobachtungen von Brooke zu bezweifeln, so habe ich sie meinem Grundsatze gemäss, nach welchem ich mich bei Entwerfung der Tabelle streng an die Beobachtungen hielt, in verschiedene Gattungen gestellt. Aber schwerlich ist diese grosse Uebereinstimmung nur zufällig; die beiden Krystalle gehören wahrscheinlich in *eine* Gattung. Besser ist es jedoch, einige Isomorphien zu opfern, als durch Zulassung so grosser Winkelunterschiede, die man nicht von Beobachtungsfehlern herleiten kann, sich jeder sichern Grundlage zu seinen Untersuchungen zu berauben.

8) *Kaliumfluorür* $\dot{K}\dot{F}$ *(I. A. 1)*,

Kaliumfluorid $\dot{K}\dot{F}.\dot{H}\dot{F}$.

Da die Familie und selbst die Ordnung noch nicht mit Zuverlässigkeit bekannt sind, so ist ihre Zusammenstellung nur hypothetisch. Sind sie wirklich als isomorph anzusehen, so ist $\dot{K}=\dot{H}$.

9) *Ammoniak-Quecksilber-Chlorid* $\dot{N}H_3Hg.\dot{C}l$ *(I. C. 1)*,

Salmiak $\dot{N}H_4\dot{C}l$.

Da beide zwar der tesseralen Classe, aber wahrscheinlich *einer* Familie, und zwar einer an Arten armen, angehören, so hat ihre Isomorphie eine etwas grössere Wahrscheinlichkeit als diejenige der Fluoride. Doch möchte die Vertretung von $Hg=\dot{H}$

in diesem Falle einige Schwierigkeit vom chemischen Standpuncte aus erfahren.

10) Der *Serpentin (IV. A. 1)* ist $Mg_2 \dot{H}\ddot{S}i$, d. i. die Chrysolithformel, wenn darin 1 Mg durch 1 $\dot{H}$ ersetzt ist. Vom chemischen Standpuncte und nach den in diesem Abschnitte angeführten Beispielen auch vom krystallographischen aus, hat diese Vertretung von $\dot{H}$ und Mg nichts Unwahrscheinliches. Ob sie aber in den sogenannten Serpentin-Krystallen wirklich stattfindet, darüber müssen Beobachtungen entscheiden, und am zuverlässigsten im polarisirten Lichtstrahl, wenn man hinlänglich durchsichtige Krystalle finden kann. Für jetzt hat die Ansicht, dass es Afterformen seien, mehr Wahrscheinlichkeit für sich.

Die mir bis jetzt bekannt gewordenen Beispiele von Isomorphie sind also in der Reihenfolge, in der ich sie absichtlich aufgeführt habe, folgende:

1) $Y_3 = K\dot{H}_2$ 2) $K = \dot{H}$ 3) $Ca_2 = Na\dot{H}$
4) $Cu_5 = Na\dot{N}H_4\dot{H}_3$ 5) $Fe_5 = (\dot{N}H_4)4\dot{H}$? 6) $Ba_2 = \dot{N}H_4\dot{H}$?
7) $K = \dot{H}$? 8) $K = \dot{H}$? 9) $Hg = \dot{H}$?

Also mit Ausnahme des K ist kein Metall dem $\dot{H}$ unmittelbar isomorph, sondern das $\dot{H}$ ist im Verein mit einem Metalle zwei, drei oder fünf M. G. eines andern Metalles isomorph.

Es ist wahrscheinlich, dass man künftig unter den Krystallformen der sogenannten organischen Säuren und ihrer Salze noch mehrere andere Beispiele von Vertretung der $\dot{R}$ Basen durch $\dot{H}$ vorfinden werde. Denn je zusammengesetzter ein Körper ist, desto weniger Einfluss hat die Verschiedenheit von einem seiner Bestandtheile auf die Eigenschaften des Ganzen, desto ähnlicher werden die Umstände, unter denen sich die Verbindungen bilden, und desto leichter wird eine Isomorphie beobachtet. So ist z. B. die Gestalt vieler *wasserfreien* oder *wasserärmeren schwefelsauren Salze* von derjenigen der gleich zusammengesetzten chromsauren Salze sehr verschieden, und dennoch gehören oft viele dieser Salze, wenn sie mit vielem Wasser oder noch einem andern schwefelsauren Salze verbunden sind, derselben Gattung an. Dieses ist auch der Fall bei den organischen Säuren, bei der Phosphor- und Arsenikäure, wo oft von 10—20 und mehr Mischungsgewichten, die zu ei-

nem Salze vereinigt sind, nur 1—2 Mischungsgewichte durch andere ersetzt werden dürfen, um ein anderes und dann gewöhnlich isomorphes Salz zu bilden.

Alle oben angeführten Beispiele beziehen sich auf *basisches* Wasser. Die Verbindungen, in denen das Wasser als elektro-negativer Bestandtheil eintritt, sind weit weniger häufig und ihre Krystallformen nur sehr selten bekannt. Ein Beispiel, wo Wasser einer Säure isomorph wird, ist vielleicht im

doppelt-kohlensauren Kali $\dot{K}\ddot{H}\ddot{C}_2$ *(V. A. 22)*,

Trona $\dot{N}a_2\dot{H}_4\ddot{C}_3$,

also $\dot{K}_2\dot{H}_2\ddot{C}_4 = \dot{N}a_2\dot{H}_4\ddot{C}_3$

und $\ddot{C} = \dot{H}_2$; $C = 2H$,

eine höchst interessante Isomorphie — wenn sie erwiesen wäre, aber die Unterschiede sind ziemlich bedeutend.

Ein paar Beispiele, wo das Wasser einem Salze isomorph zu werden scheint, also von *salinischem Wasser*, sind:

1) $\dot{N}a_2\ddot{H}\ddot{P}.\dot{H}_9$ *(V. B. 10)*,

$\dot{N}a_2\ddot{H}\ddot{P}.3\dot{H}_8$,

jenes	9,8216	9,9041	0,0825;	61°38′
dieses	8226	9182	0956;	58°46′;

wenn das erste dieser Salze statt 10 Mischungsgewichten nur 9 enthält, so würde das zweite Salz $2\dot{H}_8$ mehr enthalten, d. h. so viel Wasser, dass dessen Sauerstoffmenge derjenigen des übrigen Theils des Salzes gleich käme.

2) $Ba\ddot{C}l\dot{H}_2$ *(IV. A. 3)*,

$K\ddot{C}l.Hg\ddot{C}l\dot{H}$,

wo vielleicht $\dot{H} = HgCl$ ist. Indessen sind diese beiden Krystalle, obgleich in eine Gattung gestellt, ziemlich verschieden. Diese Beispiele für die Isomorphie des elektro-negativen oder indifferenten Wassers stehen noch zu isolirt, lassen sich, selbst wenn sie zuverlässig wären, noch auf andere Weise erklären und verdienen daher für jetzt keine weitere Berücksichtigung. *Wasserstoff* und *Chlor* sind bis jetzt nur in einer Gattung isomorph.

Isatin $\dot{N}C_{16}H_5O_4$ *(IV. D. 1)* nach G. Rose,

Chlor-Isatin $\dot{N}C_{16}H_4ClO_4$.

Ein anderes, noch früher beobachtetes Beispiel von Iso-

morphie glaubte de la Provostaye am *Oxamethan* und *Chloroxamethan* (*IV. U. 2 u. 4*) beobachtet zu haben. Aber wenn seine Beobachtungen richtig sind, findet sich hier eine Isomorphie zuverlässig *nicht*. Ich habe dieses in meiner Abhandlung ausführlich auseinandergesetzt, aber auch die Vermuthung ausgesprochen, dass sich de la Provostaye in den Winkeln vergriffen habe und die Krystalle dennoch isomorph sind. Es ist sehr wahrscheinlich, dass man in Kurzem eine beträchtliche Anzahl von isomorphen Krystallen, wo Cl = H ist, kennen lernen wird.

Um die Oxyde der Form R, zu denen wir nun auch das Wasser rechnen müssen, zu bilden, verbindet sich 100 Sauerstoff mit

12,48 H; 489,92 K 290,90 Na 1265,82 Hg u. s. f.

Nimmt man, da sie isomorph sind, in ihren Oxyden eine gleiche Zusammensetzung an, etwa 1 M. G. O auf 1 M. G. R, so sind bei O = 100 jene Zahlen die M. G. von H, K, Na und Hg; oder wenn man 1 M. G. O auf 2 M. G. R nimmt:

6,24 44,96 145,45 632,91.

Dieses Verhältniss stimmt bei dem Quecksilber und dem Wasserstoffe auch mit dem spec. Gewicht der Dämpfe, einer Eigenschaft, welche nächst der Isomorphie das grösste Anrecht hat, bei der Bestimmung der Mischungsgewichte berücksichtigt zu werden, wenn man sich nämlich überzeugt hat, dass man die spec. Gewichte derselben Körper vergleicht. Dieses ist bei dem Quecksilber der Fall, welches sich sowohl flüssig als dampfförmig so stetig mit der Temperatur verändert, dass man mit Sicherheit annehmen kann, dass es keine isomere, d. h. chemische Veränderung zwischen —40° und +350° C. erleidet, wie es z. B. bei dem Schwefel gewiss, bei dem Arsenik und dem Phosphor vermuthlich stattfindet. Man würde daher wahrscheinlich dem H, Hg und den übrigen Metallen dieser Classe solche Mischungsgewichte gegeben haben, wie sie aus R + O oder 2R + O hervorgehen, wenn man, als vor vielen Jahren die Mischungsgewichte bestimmt wurden, die geringste Ursache gehabt hätte, dem Wasser eine ähnliche Zusammensetzung zuzuschreiben wie dem Quecksilberoxyde, dem Kali und dem Natron.

Sollen wir die Mischungsgewichte, die endlich nach lan-

gem Sträuben von den Chemikern aller Nationen fast ohne Abänderung angenommen sind, aufgeben, weil sie in diesem Puncte der Beobachtung nicht ganz zu entsprechen scheinen? Ich würde diese Frage bejahen, wenn in der That jeder Körper nur *ein* Mischungsgewicht hätte und wir in den Krystallformen oder in dem spec. Gewichte seines Dampfes ein zuverlässiges Mittel besässen, es aufzufinden. Aber dieses ist der Fall nicht. Wer will es verbürgen, dass unter jenen vier Oxyden, die ich beispielsweise gewählt habe, nicht auch ein $\dot{R}$ ist, das einem R eben so leicht isomorph sein kann, wie $\dot{C}u$ dem $\dot{A}g$ und $\dot{P}b$. Die Mischungsgewichte sind keine festen Zahlen. Sie bestehen aus zwei Factoren, einem rationalen 1, 2, 3... und einem in der Regel irrationalen; nur der zweite ist es, welcher durch die chemische Analyse gefunden wird und dem Körper unter allen Umständen angehört; der erste ändert sich bei dem einfachen Körper oft schon durch die Temperatur, bei dem zusammengesetzten mit der Art seiner Verbindung. Es ist daher, mit Ausnahme einiger weniger bisher schlecht bekannter Körper, besser, die Berzelius'schen Mischungsgewichte unter Vorbehalt der kleinen Correctionen, welche die beständige Verbesserung der analytischen Methoden herbeiführen wird, unverändert beizubehalten; behält man ja auch in der Sprache manche Redeform bei, die den jetzt herrschenden Regeln nicht mehr entspricht. Wir können dieses in der Chemie um so leichter, weil schon Berzelius selbst, wahrscheinlich von einer ähnlichen Vorstellung ausgehend, seine Doppelatome eingeführt und ihnen besondere Zeichen gegeben hat.

3. *Isomorphie des Eisens und des Titans.*

Eine Isomorphie von Eisen und Titan in ihren gewöhnlichen Mischungsgewichten hat, namentlich seit der Entdeckung der *Eisensäure* $\ddot{F}e$ (entsprechend der schwefligen Säure $\ddot{S}$) nichts Auffallendes. Sie findet sich in der Gruppe des *Eisenglanzes (III. B. 2)*, wo $\dot{F}e\dot{T}i = \ddot{F}e$, und in der Gruppe des *Magneteisensteines (I. A. 1)*, wo $\dot{F}e_2\dot{T}i = \dot{F}e\ddot{F}e$ ist. Man kann ferner hierher rechnen den *Kobalt-* und den *Zinnkies* (ebenfalls *I. A. 1)*:

$$\dot{C}o\,(\dddot{C}o, \dddot{F}e) = \dot{C}u\,\dot{F}e\,\ddot{S}n,$$

wo $\dot{C}u = \dot{C}o$ und $\dot{F}e\,\ddot{S}n$, da Sn dem Ti isomorph ist, $= \dddot{F}e$ oder $\dddot{C}o$. In allen diesen Fällen wird $\ddot{F}e$ oder $\dddot{F}e = \dot{R}\ddot{R}$ oder $\dot{R}\,\ddot{R}$. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die Oxyde und Sülfurete der Form $\dddot{R}$ als Salze, z. B. als neutrales eisensaures Eisenoxydul, angesehen werden müssen, und die spinellartigen Verbindungen nicht sowohl $\dot{R}\ddot{R}_2$, als $\dot{R}_2\ddot{R}$, d. h. basische eisensaure Salze sind.

4. Die Thonerde.

Die Thonerde steht, wie das Wasser, an der Grenze der gewöhnlich als Säuren oder als Basen bezeichneten Körper und gehört bald dieser, bald jener Classe an. Gewöhnlich ist sie basisch; 1 M. G. $\ddot{A}l$ entspricht in ihren Salzen 3 M. G. $\dot{R}$ und ist ihnen in einigen Fällen sogar isomorph.

1) *Vesuvian* $\dot{R}_3\ddot{S}i.\ddot{A}l\ddot{S}i$ *(II. A. 7)*,

Skapolith $\dot{R}_3\ddot{S}i.2\ddot{A}l\ddot{S}i$.

Minder zuverlässig sind:

2) *Granat* $\dot{R}_3\ddot{S}i.\ddot{A}l\ddot{S}i$ *(I. C. 1)*

Pyrop $\dot{R}_3\ddot{S}i.2\ddot{A}l\ddot{S}i$.

3) Der *Turmalin* scheint eine Verbindung von $\dot{R}_3\ddot{S}i$ und $\ddot{A}l\ddot{S}i$ in veränderlichen Verhältnissen zu enthalten.

Als *elektro-negativer* Bestandtheil ist die Thonerde

1) in der *Spinellgruppe* *(I. A. 1)*,

2) dem *Gehlenit* $= 2\dot{R}_3\ddot{A}l_2.3\dot{R}_3\ddot{S}i_2$ *(II. A. 4)* ist

der *Humboldtilith* $= \dot{R}_3\ddot{A}l_2.5\dot{R}_3\ddot{S}i_2$

isomorph, was auf Isomorphie von $\dot{R}_3\ddot{A}l$ und $\dot{R}_3\ddot{S}i$ führen würde, wenn die chemischen Formeln ganz zuverlässig wären.

3) Der *Harmotom* und der *Thomsonit (IV. A. 7)* und wahrscheinlich auch der *Desmin (IV. A. 6)* sind isomorphe Verbindungen von:

$$(\dot{R}, \dot{H})_3\,(\ddot{S}i, \ddot{A}l)_2,$$

wo $\dot{R}$ und $\dot{H}$, $\ddot{S}i$ und $\ddot{A}l$ zwar nicht in jedem Verhältnisse,

aber doch in mehreren Verhältnissen isomorphe Verbindungen eingehen.

4) Der *Amphibol (V. B. 1)* ist $\dot{R}_4(\ddot{S}i,\ddot{A}l)_3 = \dot{R}_3(\ddot{S}i,\ddot{A}l)_2 . \dot{R}\ddot{S}i$, wie ich in der Abhandlung selbst bewiesen zu haben glaube.

Vielleicht kann auch im *Pyroxen* $\ddot{A}l$ einen Theil des $\ddot{S}i$ vertreten, oder vielmehr dem Amphibol und Pyroxen sind dem $\dot{R}_3\ddot{S}i_2$ isomorphe $\dot{R}_3\ddot{A}l_2$ beigemengt. Wenn diese Isomorphie noch durch zahlreichere Beispiele bestätigt sein wird, so hat man:

$$Al_2O_3 = Fe_2O_3 = Ca_3O_3 \text{ und } Fe_2 = Ca_3.$$

Als *salinische Thonerde* könnte man ansehen:

Chrysoberyll $\ddot{A}l,\ddot{B}e$ *(IV. B. 1)*,

Chrysolith $\dot{R}_3\ddot{S}i$.

Eine ähnliche Stellung, bald elektro-positiv, bald -negativ, möchte auch die *Boraxsäure* $\ddot{B}$ einnehmen, da sie bald das $\ddot{A}l$ im *Datolith (V. C. 5)*, bald das $\ddot{S}i$ im *Turmalin (III. B. 9)* zu vertreten scheint.

5. Baryum, Kalium, Natrium oder Silber.

Es sind isomorph:

1) *Baryt* *(IV. B. 6)*,

übermangan- und überchlorsaures Kali $\dot{K}$ ($\ddot{M}n$; $\ddot{C}l$),

also, da man die Art der Vertheilung des Sauerstoffes zwischen der Säure und den Basen nicht als bekannt voraussetzen darf:

$$BaSO_4 \text{ oder } BaSO_8 = KClO_8 = KMnO_8.$$

2) *Schwefelsaures Silber oder Natron* $(\dot{N}a;\dot{A}g)\ddot{S}$ *(IV. D. 3)*,

übermangansaure Barylerde $Ba\ddot{M}n$,

also $AgSO_4$ oder $AgSO_8 = NaSO_8 = BaMnO_8$.

Diese Beispiele stimmen mit einander vollkommen überein, und da $\ddot{M}n = \ddot{S}$, also wahrscheinlich auch in dieser Verbindung $Mn = S$, so entsprechen einander:

in 1) 1713,76 Baryum 489,92 Kalium,

in 2) 581,80 Natrium 586,88 Baryum.

In anderen Krystallen ist bekanntlich:

856,88 Baryum = 489,92 Kalium = 290,90 Natrium,

also eine Veränderung des relativen Mischungsgewichtes wie

bei dem Kupfer und Silber. Diese überchlor- und übermangansauren Salze sind daher vielleicht anzusehen als schwefelsaure, in denen 2 M. G. Baryum durch 1 M. G. Kalium, oder 2 M. G. Silber durch 1 M. G. Baryum ersetzt sind.

6. *Kohlenstoff.*

Zwischen *Kohlenstoff* und *Stickstoff* findet sich eine Isomorphie in den zwei Gattungen:

Kalkspath (III. B. 6) und *Arragonit (IV. C. 3)* $\dot{C}a\ddot{C}$,

Salpeter $\dot{K}\ddot{N}$,

also $CaCO_3$ oder $\dot{C}a\ddot{C}O_6 = K\ddot{N}O_6$. Die zweimalige Wiederkehr dieser Isomorphie in gut beobachteten Salzen setzt eine innere Verwandtschaft dieser Salze ausser Zweifel, und diese besteht wahrscheinlich in $\ddot{N} = C$ nach ihren gewöhnlichen Mischungsgewichten.

Diese Isomorphie ist für die sogenannten *organischen* Körper und ihre Verbindungen zu Salzen von grosser Wichtigkeit. Unter diesen Körpern finden sich sowohl bei den stickstofffreien als den stickstoffhaltigen viele Uebereinstimmungen der Form, denen dem Anscheine nach keine Uebereinstimmung in der Zusammensezzung entspricht. Die interessantesten Beispiele in der Tabelle sind in den Gattungen *(IV. A. 2)*, in der das *schwefelsaure* und das *mellithsaure Ammoniak* $\ddot{N}H_4\ddot{S}$ und $\ddot{N}H_4C_4O_3$, und *(IV. B. 5)*, wo das *saure weinsaure, saure äpfelsaure* und das *kleesaure Ammoniak* vereinigt sind. Ich will bei diesen Isomorphien nicht verweilen, weil wir wahrscheinlich von dieser an schönen Krystallen so reichen Körpergruppe in Kurzem viele genaue Messungen erlangen werden, und weil die Formeln, die man jetzt aufstellen müsste, bei der geringen Anzahl von Beispielen, durch die man sie unterstützen könnte, zu ungewöhnlich erscheinen würden. Aber man darf bei diesen und ähnlichen Isomorphien nicht vergessen, dass gerade die am gewöhnlichsten vorkommende und am seltensten ausbleibende Isomorphie, nämlich die von $\ddot{N}H_4$ und K, von allen, die man kennt, die seltsamste ist und sich bisher jeder genügenden Erklärung entzogen hat.

7. Chlor, Schwefel und Sauerstoff.

Der *Schwefel* steht in der Mitte zwischen Sauerstoff und Chlor. Er ist, wie dieser, der elektro-positive Bestandtheil kräftiger Säuren und kann, wie jener, zu dem elektro-negativen Bestandtheil salzähnlicher Verbindungen werden, die in der Regel fester sind und in ihren Eigenschaften den eigentlichen Sauerstoffsalzen näher stehen, als es bei den entsprechenden Chlorverbindungen der Fall ist. Wenn die Theorie zwischen einer *Säure* und *Basis*, an sich selbst betrachtet, keinen wesentlichen Unterschied findet, und die Grenze derselben sogar für die Darstellung, wo man dazu genöthigt wird, nur schwer gezogen werden kann, so ist dieses natürlich in noch höherem Grade bei den Salzen der Fall. Denn was ist ein *Salz?* Man ist allmählig dahin gekommen, demjenigen Körper, in dem sich der Charakter eines Salzes am entschiedensten auszudrücken schien, von dem die Benennung herrührte, den Namen eines Salzes abzusprechen, und dagegen den Augit und das Fahlerz zu den Salzen zu zählen, und *neutral* sogar solche Körper zu nennen, welche die entschiedensten sauren oder basischen Reactionen zeigen. Ein Streit, ob z. B. die Doppelchloride oder die Cyanide *(I. D. 1)* Salze sind oder nicht, ist in der Praxis ganz ohne Bedeutung und in der Theorie ein Irrthum. Denn die Körper, selbst wenn man sich auf die noch unzersetzten beschränken will, bilden in jeder ihrer Eigenschaften eine Reihe, deren Glieder zwar hin und wieder einander so nahe stehen, dass man sie zu einer Gruppe vereinigen kann, z. B. Chlor und Fluor, Gold und Silber, aber nirgends so nahe, dass man zwischen ihnen und den angrenzenden Stoffen einen Unterschied annehmen könnte, den man mit grösserem Rechte wesentlich nennen dürfte als den zwischen den Stoffen *einer* Gruppe. Dies bestätigt sich auch bei den Krystallformen.

Zwischen dem Schwefel und dem Chlor sind mehrere, theils mittelbare, theils unmittelbare Isomorphien vorhanden. Sie werden durch das beiden sonst sehr fern stehende Mangan vermittelt, indem $\dot{K}\ddot{S} = \dot{K}\ddot{M}n$ *(IV. A. 2)* und dann wieder $\ddot{\ddot{M}}n = \ddot{\ddot{C}}l$ *(IV. B. 6)*, also $Mn = Cl$. Unmittelbare Isomorphien finden sich nur unter den tesseralen Krystallen *(I. A. 1)*, wo eine grosse Anzahl von

$$RCl;\ RBr;\ RI = RS;\ RSe;\ RTe$$

wird.

Dass jene auf $\dot{S} = \dot{M}n = \dot{C}l$ führen, diese dagegen auf:

$$\dot{S};\ \dot{S}e;\ \dot{S}e = \dot{C}l;\ \dot{B}r;\ \dot{I},$$

wird nach den vielen Beispielen, die ich über die Veränderung der Mischungsgewichte an anderen Körpern angeführt habe, nicht mehr befremden.

Zwischen *Chlor* und *Sauerstoff* findet sich bis jetzt keine einzige zuverlässige Isomorphie. Dagegen finden sich einige zwischen *Schwefel* und Sauerstoff, die zwar nur der tesseralen Classe (*I. A. 1*) angehören, aber dennoch nicht ohne Interesse sind, nämlich:

$$\dot{F}e\ddot{F}e, \dot{M}g\ddot{A}l = \acute{C}o(\acute{\ddot{C}}o; \acute{\ddot{F}}e)$$
$$= \dot{F}e.\ddot{F}e\ \ddot{T}i = \acute{F}e.\acute{C}u\ \acute{\ddot{S}}n.$$

Die Anzahl der Beispiele wird sich unstreitig vermehren, wenn man eine grössere Anzahl der oft sehr gut krystallisirenden Schwefelsalze gemessen haben wird.

8. *Vertretung und Substitution.*

Der Begriff der *Vertretung* ist so alt wie die wissenschaftliche Chemie selbst. Der alte Satz über die wechselseitige Zersetzung neutraler Salze, die Regel, nach welcher die Säure oder die Basis in jedem neutralen Salze durch eine gewisse, für alle Verbindungen gleiche Quantität einer andern Säure oder Basis ersetzt werden kann, die Verbindung der Gase nach ihrem Volumen, endlich die ganze Proportionslehre selbst — sind nichts als m. o. w. ausgedehnte Anwendungen des Gesetzes, nach welchem alle chemischen Verbindungen aus einander abgeleitet werden können, wenn einer oder mehrere ihrer Bestandtheile durch gleiche Aequivalente eines andern Stoffes *vertreten* werden. Soll jedoch der Ausdruck Vertretung in seinem Begriffe nicht mit dem der festen Proportionen zusammenfallen und dadurch überflüssig werden, so muss man ihm engere Grenzen setzen und ihn etwa auf die Fälle beschränken, wo der durch die Vertretung entstandene neue Körper dem frühern *ähnlich* wird. In diesem Sinne spricht man seit langer Zeit von einem dem Oxyd oder Oxydul *entsprechenden* Sulfuret oder Chloret, wo O durch gleiche Mischungsgewichte S oder Cl ersetzt wird; in diesem Sinne hat man in neuester Zeit eine *Substituirung* des Cl für H in vielen sogenannten orga-

nischen Verbindungen nachgewiesen, und diese Vertretung ist es auch, welche jetzt, nachdem man die Wirkung auf Pflanzenfarben u. dergl. nicht mehr für wesentliche Eigenschaften hält, der *Sättigung* zu Grunde liegt, indem hier z. B. $\dot{K}$ durch Na, Zn, Ag und selbst $\dot{H}$, oder $\dot{K}_3$ durch $\ddot{Al}$, $\ddot{Fe}$ vertreten werden können. Aber *Aehnlichkeit* der Eigenschaften ist bei der Mannigfaltigkeit derselben etwas vag; es ist daher besser, gewisse Eigenschaften hervorzuheben, die sich messen lassen, und wo möglich solche, die bei verschiedenen Körpern nicht blos ähnlich, sondern einander gleich sind.

Dahin gehören von den bis jetzt genauer untersuchten Eigenschaften nur zwei, das *Mischungs-Volumen* des Stoffes als *Gas* und die *Krystallform*. Beide werden zwar in zwei Körpern nicht vollkommen gleich, weil secundäre Ursachen bald den Ausdehnungs-Coëfficienten der Gase ändern und ungleichförmig machen, bald, mit Ausnahme der tesseralen Krystalle, die Gleichheit der Winkel verhindern, oder, wenn sie bei einer gewissen Temperatur stattfinden sollte, wieder aufheben; aber diese Abweichungen können gegen die quantitativ nachzuweisende Uebereinstimmung als verschwindend angesehen werden. — Das *Mischungs-Volumen* der Körper im festen oder flüssigen Zustande und die *Mischungs-Wärme* (s. oben S. 265) geben ungleich grössere Abweichungen.

Eine Vertretung im engern Sinne findet statt, wenn von zwei Verbindungen, die sich nur durch *einen* Bestandtheil unterscheiden, erstens die Krystallformen *einer* Gattung angehören, dieses ist Isomorphie, und zweitens die Mischungs-Volumina ihrer Dämpfe gleich sind. Diese Art von Vertretung mag *Substitution* heissen. Diesen Ausdruck hat Dumas in neuerer Zeit für die vielen, besonders unter den C, H, O Verbindungen aufgefundenen Vertretungen von H durch Cl, I, Br eingeführt, wenn die Condensation im Gase entweder unverändert gefunden wurde, oder, im Falle das Gas nicht gewogen werden konnte, doch in der Regel aus genügenden Gründen als unverändert angesehen werden durfte. Der Missbrauch, den einige Chemiker mit dem Ausdrucke Substitution getrieben haben, indem sie ihm eine Ausdehnung gaben, wodurch er beinahe mit festen Proportionen zusammenfiel, hebt die Wichtigkeit jener Beobachtungen nicht auf.

kann auch nicht *die* Ansicht theilen, als wenn die Substi-
on das in der organischen Natur sei, was die Isomorphie
der unorganischen ist, denn es giebt keinen wesentlichen Un-
schied zwischen organischen und unorganischen Gasen oder
ystallen, und wenn einmal eine N, C, H, O Verbindung voll-
nmen fest, also ein Krystall, oder vollkommen gasig, ja selbst
ız flüssig geworden ist, so gehorcht sie in *allen* Puncten
iselben Gesetzen wie Wasser, Ammoniak, Kohlen- und Sal-
ersäure, die man aus dem Gips, dem Kalkspath, oder ver-
ittelst der Elektricität aus den Bestandtheilen der Atmosphäre
angt hat.

Ferner ist unter den Körpern organischen Ursprungs die
morphie eine sehr gewöhnliche Erscheinung, ja, wegen des
ringen Einflusses, den *ein* Mischungsgewicht hat, wo ihrer
viele sich vereinigen, ist sie verhältnissmässig noch häu-
ger. Die Substitution, die freilich, was Cl und H betrifft, bis
zt öfter an denjenigen Körpern beobachtet ist, in deren Zu-
mmensetzung das H unoxydirt und oft in mehreren Mischungs-
wichten eintritt, als in den sogenannten unorganischen, wo
meistens als Wasser vorkommt, ist doch auch hier, z. B. in
I, SCl, PH_3, PCl_3 u. a. m. häufig, und analoge Verbindungen
i anderen Körpern gehören, auch abgesehen von den fast nie-
ls ausbleibenden Vertretungen von Cl durch Br und I, zu
n gewöhnlichsten Erscheinungen:

z. B. $PCl_3 = AsCl_3 = SbCl_3 = BiCl_3$; $TiCl_2 = SnCl_2$

$HO = HS = HSe = HTe$; $ClO = ClS$ u. a. m.

Substitution und Isomorphie beruhen auf zwei von einan-
r ganz unabhängigen Principien; aber schon aus den weni-
n von mir mitgetheilten Beispielen geht hervor, dass ihre
sultate nicht selten mit einander übereinstimmen, z. B. As und
; Ti und Sn; S, Se und Te; Cl, I und Br selbst sind zu-
eich einander isomorph und substituirend. Auch für Cl und
ist ein Beispiel vorhanden, zwar nicht im Oxamethan, wenn
e Beobachtungen an ihm richtig sind *(IV. U. 2 u. 4)*, aber
ch im Isatin *(IV. D. 1)*; ihre Anzahl wird sich indessen
streitig sehr vermehren, und es ist wahrscheinlich, dass, wo
ide Erscheinungen beobachtet werden können und bei dem
erdampfen kein Uebergang in einen isomeren Zustand stattfindet,
erall, wo Isomorphie, auch die Substitution vorhanden ist,

wenn auch nicht umgekehrt die Substitution stets von der Isomorphie begleitet werden sollte.

Es giebt noch zwei andere hierher gehörige Erscheinungen, die sich messen lassen, nämlich die Quantität der *Wärme* und die Quantität der sich ausgleichenden (strömenden) *Elektricität*, welche bei Verbindungen oder Trennungen von Körpern frei oder gebunden wird. Man hat kaum angefangen, sie zu bestimmen, und die Messungsmethoden, mit Ausnahme der von Gauss und Weber vorgeschlagenen, sind noch sehr unvollkommen; aber beide versprechen die wichtigsten Resultate und werden, in Verbindung mit der Substitution und der Isomorphie, dahin wirken, dass die Isolirung, in welcher auf dem Gebiete der Empirie die verschiedenen Naturkräfte noch zu verharren scheinen, allmählig verschwindet, und die Einheit in den Gesetzen der unorganischen Natur nicht nur geahnt, sondern auch erkannt wird.

9. *Dimorphie.*

Am Schlusse der Abhandlung befindet sich ein Verzeichniss der chemischen Formeln, in welchem man auch die bisher bekannten Beispiele von Dimorphie sogleich erkennen kann. Sie kommt bei allen Körperclassen vor. Unter den unzersetzten Körpern findet sie sich bei der *Kohle*, dem *Schwefel*, wahrscheinlich dem *Iridium* und vielleicht auch bei dem *Zink* und dem *Zinn*; sie findet sich in einer beträchtlichen Anzahl von *binären* Verbindungen und in allen Arten von Salzen. Bis jetzt ist von der überwiegenden Mehrzahl der Körper nur *eine* Krystallform bekannt und die Dimorphie also nur Ausnahme, denn die Hauptursache der Isomerie, die Wärme, welche bei einer gewissen Höhe den Uebergang in die andere Form verursacht, bringt bei den meisten Körpern, die in den Laboratorien bereitet werden und Wasser und andere flüchtige Stoffe enthalten, eine Zersetzung hervor. Bei diesen und ähnlichen Körpern darf man also keine Isomorphie erwarten, und wenn man sie in einigen Fällen dennoch erlangt hat, es für einen glücklichen Zufall halten. Unter günstigeren Umständen für die Wahrnehmung der Isomorphie befinden sich dagegen *die* Stoffe, welche man ein grosses Temperatur-Intervall hindurch in derselben Zusammensetzung erlangen kann, z. B. mehrere Oxyde, Chlor- und

Schwefelverbindungen und viele Salze. Unter diesen ist die Isomerie daher verhältnissmässig häufig und lässt sich sogar auch dann in vielen Fällen beobachten, wenn man die Formen selbst nicht messen kann. Zuweilen erkennt man die Verschiedenheit der Krystallformen schon am Mikroskope. Aber auch, wenn dieses der Fall nicht ist, der Körper aber bei einer bestimmten Temperatur locker wird, oder zerfällt, oder seine Farbe *plötzlich* verändert, was bekanntlich gar nicht seltene Erscheinungen sind, so darf man mit Gewissheit annehmen, dass man nicht blos ein Product der ungleichförmigen Ausdehnung der Theile, oder eine rein chemische Wirkung vor Augen habe, sondern eine Umwandlung des Körpers selbst.

Man hat mehrere solcher Zustände, in denen ein Körper von gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften hat, zwar für isomer gehalten, aber nicht für dimorph, weil er in dem einen Zustande keine Krystallform habe, sondern *amorph* sei. In vielen Fällen ist es allerdings unmöglich, eine Krystallform zu erkennen. Chemische Präparate werden sehr oft als ein so feiner Staub gebildet, dass sich mit dem schärfsten Mikroskope keine Krystallform erkennen lässt, obgleich eine kleine Abänderung des Processes, ein anderer Grad der Verdünnung, ein längeres Verharren in etwas höherer Temperatur hinreicht, um die Form kenntlich zu machen. Wird nun eine solche Staubmasse durch eine sehr geringe Quantität einer Flüssigkeit oder eines die Flüssigkeit leicht aufsaugenden Körpers, oder durch blossen Druck oder Wärme zu einer Masse vereinigt, so ist diese dem Anscheine nach homogen und vollkommen unkrystallinisch. Niemand zweifelt an der krystallinischen Structur einer Platin-, Silber-, Gold- oder Kupferplatte, die auf galvanischem Wege oder durch Zusammendrücken des feinen metallischen Pulvers gebildet ist; man hat aber eben so wenig Grund, an dem krystallinischen Gefüge des gebrannten Thones zu zweifeln. Die Schwefeltropfen und viele Metallbäder, in denen man im Momente der Erstarrung die Krystallfäden deutlich sieht, zeigen, so wie sie ganz erstarrt sind, keine Spur mehr von den Krystallen, in die sie sich verwandelt haben, so wenig wie man in dem durch die Processe des Schmiedens in seinem Gefüge veränderten körnigen Eisen noch Anzeigen von Krystallflächen sehen kann.

Eine Hauptursache der Abwesenheit deutlicher Krystallformen liegt in der Umwandlung, welche viele Körper schon an der Luft erleiden, sei es durch chemische Zersetzung oder blos durch eine Isomerie. Es ist z. B. unmöglich, den Zucker durch Abdampfen eines Tröpfchens seiner Lösung in Krystallen zu erhalten, weil er sich theilweise zersetzt und der noch unzersetzte Rohrzucker durch die beigemengten weichen Theile des Schleimzuckers verhindert wird, sich zu kenntlichen Krystallen zu vereinigen, so wie man auch im Talg und Wachs keine Spur von Krystallen wahrnimmt, obgleich sie blos die Aggregat feiner Krystalle sind, von denen sich die schwerer schmelzbaren sogar mechanisch abscheiden lassen. Diese Ursachen sind namentlich bei Verbindungen von C, H, O sehr häufig, da sie bekanntlich leicht zersetzbar sind und bei der geringen Verschiedenheit des spec. Gewichtes und der Schmelzbarkeit in den das Gemenge bildenden Stoffen schon ein geringer Antheil des Zersetzungsprocesses hinreicht, um jede deutliche Krystallisation zu verhindern.

Noch gewöhnlicher als die *unmittelbare* Dimorphie, wo Körper von ungleicher Form eine gleiche Zusammensetzung haben, ist die *mittelbare Dimorphie*, wo Körper, bei denen man ihrer Zusammensetzung nach eine Isomorphie erwarten sollte, verschiedene Krystallformen haben. Wollte man annehmen, und es ist kein Grund vorhanden, es zu unterlassen, dass, wenn *A* dem Körper *B* isomorph ist, und *B* dem *C*, und *C* dem *D*, auch der Körper *A* die Formen annehmen könne, die *C* und *D* haben, so würden z. B. die unzersetzten Körper mit wenigen Ausnahmen sämmtlich für mittelbar isomorph angesehen werden und unter gewissen Umständen die Formen folgender Gattungen annehmen können:

I. A. 1; I. B. 1; I. B. 2; III. A. 4; III. B. 2; IV. D. 2; V. B. 4.

Ein ähnlicher Reichthum an Formen würde den wasserfreien Chloriden, den Sulfureten, den RC, RS u. s. w. zukommen, und man würde vielleicht nicht übertreiben, wenn man behauptete, es könne ein Körper von jeder quantitativen Zusammensetzung in einer jeden Ordnung krystallisiren.

XLIX.

Untersuchungen über die Ausdehnung der Gase.

Von

REGNAULT.

Zweiter Bericht.

(Compt. rend. Avril 1842. p. 595.)

In meiner ersten Arbeit beschäftigte ich mich mit der Bestimmung des Ausdehnungs-Coëfficienten der Luft und einiger anderer Gase zwischen den festen Puncten des Thermometers und unter verschiedenem, jedoch vom atmosphärischen wenig abweichendem Drucke. In diesem zweiten Berichte will ich

1) die Ausdehnung der Gase zwischen denselben Temperaturgrenzen, aber unter sehr verschiedenem Drucke untersuchen, und

2) die Ausdehnung der Luft bei hohen Temperaturen verfolgen, diese Temperaturen mit dem Quecksilber-Thermometer messen und also, mit anderen Worten, eine Vergleichung des Luft- und Quecksilber-Thermometers anstellen.

Erster Theil. Ausdehnung der Gase unter verschiedenem Drucke.

Die Physiker nehmen im Allgemeinen an, dass die Ausdehnung der Gase innerhalb derselben Temperaturgrenzen constant sei, mag der Druck, dem diese Gase unterworfen sind, sein, welcher er wolle, und dass mithin die Ausdehnung von der ursprünglichen Dichtigkeit des Gases unabhängig sei; aber es ist schwer, entscheidende Versuche anzuführen, auf welche dieses Gesetz gegründet wäre. Mehrere Beobachter haben, da sie für den Ausdehnungs-Coëfficienten der Luft unter dem verschiedenen barometrischen Drucke denselben Werth fanden, daraus geschlossen, dass der Ausdehnungs-Coëfficient der Gase unter jedem Drucke derselbe bleibe. Aber die Veränderungen des barometrischen Druckes einer einzigen Localität finden zwischen zu engen Grenzen statt, als dass es gestattet sein dürfte, aus dieser Beobachtung eine so allgemeine Folgerung zu machen. Dieselbe beweist blos, dass für so schwache Veränderungen des Druckes die Veränderungen des Ausdehnungs-Coëfficienten unmerklich sind.

Humphry Davy ist der einzige Physiker, der die Ausdehnung der Gase bei sehr verschiedenem Drucke untersucht hat (*Philos. transact. 1823. T. II. p. 204*). Er giebt an, dass er dieselbe Ausdehnung bei Luft von den Dichtigkeiten $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, 1 und 2 gefunden habe, aber die Untersuchungen sind nicht genau genug angestellt, als dass man die Resultate als scharf genug betrachten könnte.

Ich habe Versuche theils unter einem viel schwächern, theils unter einem viel höhern als dem atmosphärischen Drucke angestellt.

Sie haben folgende Resultate geliefert:

Druck b. 0°.	Druck b. 100°.	Dichtigkeit b. 0° u. 760 Mm. Druck der Luft, bei 0° zu 1 angenommen.	$1 + 100\alpha$.
Mm.	Mm.		
109,72	149,31	0,1444	1,36482
174,36	237,17	0,2294	1,36513
266,06	395,07	0,3501	1,36542
374,67	510,35	0,4930	1,36587
375,23	510,97	0,4937	1,36572
760,00	.....	1,0000	1,3665
1678,40	2286,09	2,2084	1,36760
1692,53	2306,23	2,2270	1,36800
2144,18	2924,04	2,8213	1,36894
3655,56	4992,09	4,8100	1,37091.

Die dritte Columne der Tabelle enthält die Dichtigkeiten der Gase bei der Temperatur des schmelzenden Eises. Man sieht, dass diese Dichtigkeiten von 0,1444—4,8100 variirten, d. h. von 1—33,3, und für eine so beträchtliche Verschiedenheit in der Dichtigkeit wechselte der Ausdehnungs-Coëfficient nur von 0,3648—0,3709.

Die vorstehenden Versuche zeigen folglich, dass das von den Physikern angenommene Gesetz, nämlich, dass sich die Luft um denselben Bruchtheil seines Volumens bei 0°, ohne dass die Dichtigkeit dabei in Betracht kommt, ausdehne, nicht genau ist. Die Luft dehnt sich zwischen denselben Temperaturgrenzen um Quantitäten aus, welche um so beträchtlicher sind, je höher der Druck ist, oder, mit anderen Worten, je näher ihre Molecüle einander liegen.

Kurz, meine Versuche bestätigen nicht die beiden Grundgesetze

der Theorie luftförmiger Körper, welche die Physiker bisher annahmen, nämlich:

1) dass alle Gase innerhalb derselben Temperaturgrenzen sich um dieselbe Grösse ausdehnen;

2) dass die Ausdehnung eines Gases innerhalb derselben Temperaturgrenzen von der ersten Dichtigkeit des Gases unabhängig sei.

Muss man aber hieraus schliessen, dass für die Zukunft diese Gesetze aus der Wissenschaft verbannt bleiben müssen? Ich denke nicht. Ich bin der Ansicht, dass diese Gesetze, so wie alle anderen, die man bei den Gasen aufgefunden hat, das Gesetz von den Volumen u. s. w., als wahr bis zu einer bestimmten Grenze betrachtet werden dürfen, d. h., dass sie um so sicherer den Resultaten der Beobachtung genügen werden, je verdünnter der Zustand ist, in welchem man das Gas anwendet.

Diese Gesetze finden ihre Anwendung bei einem vollkommen gasförmigen Zustande, welchem die von der Natur uns dargebotenen Gase mehr oder minder nahe stehen, und zwar je nach ihrer chemischen Beschaffenheit, je nach der Temperatur, bei welcher man sie beobachtet und welche mehr oder minder den Puncten angenähert sein kann, bei denen eine Aenderung des Aggregatzustandes eintritt, endlich je nach dem grössern oder geringern Drucke, dem sie unterworfen sind.

Zweiter Theil. Von der Vergleichung des Luft-Thermometers mit dem Quecksilber-Thermometer.

Die von Dulong und Petit gegebene Tabelle für Vergleichung des Ganges im Luft- und Quecksilber-Thermometer ist nicht mehr zulässig, weil sie nach einem ungenauen Ausdehnungs-Coëfficienten berechnet worden ist. Man kann auf den ersten Anblick meinen, es sei nichts zu thun, als ihre Resultate der von einem veränderten Coëfficienten abhängigen Correction zu unterwerfen, und es würde in der That sich so verhalten, wenn diese ausgezeichneten Physiker uns alle Angaben ihrer Versuche hinterlassen hätten. Leider findet man in ihrem Berichte nur die folgende Tabelle, welche einige Zahlen enthält, die nach einer aus ihren Versuchen berechneten Interpolationsformel bestimmt, aber durchaus ungenügend sind.

Temperaturen nach dem Quecksilber-Thermometer.	Volumina, einer gleichen Luftmasse entsprechend.	Temperaturen nach dem Luft-Thermometer, mit Correction d. Ausdehnung des Glases.
—36°	0,8650	—36°
0	1,0000	0
100	1,3750	100
150	1,5576	148,70
200	1,7389	197,05
250	1,9189	245,08
300	2,0976	292,70
360	2,3125	350,00.

Neue Versuche sind nothwendig, um die Frage zu entscheiden.

Ich habe in meinem ersten Berichte (*Ann. de Chim. IV. p. 57. 58*) gezeigt, dass die Ausdehnung des schwefligsauren Gases sehr rasch mit dem Drucke wuchs, selbst noch in der Nähe des gewöhnlichen Barometerdruckes. Ein Versuch mit Kohlensäure machte diese vermehrte Ausdehnung bei erhöhtem Drucke noch merklicher. Es schien mir interessant, dieses Studium an der Kohlensäure unter Druck von mehreren Atmosphären zu verfolgen. Die erhaltenen Resultate finden sich in folgender Tabelle.

Druck bei 0°.	Druck b. 100°.	Dichtigkeit des Gases bei 0°.	1 + 100α.
Mm.	Mm.		
758,47	1034,54	1,0000	1,36856
901,09	1230,37	1,1879	1,36943
1742,37	2387,72	2,2976	1,37523
3589,07	4959,03	4,7318	1,38598.

Man sieht, dass die Ausdehnung des Kohlensäuregases viel rascher mit dem Drucke wächst, als die der atmosphärischen Luft. Es ist wichtig, zu bemerken, dass in allen diesen Versuchen die Ausdehnung des Gases auf indirecte Weise bestimmt worden ist; wir messen die Zunahme der elastischen Kraft, welche das Gas, wenn es auf ein constantes Volum eingezwängt ist, durch wirkliche Temperaturerhöhung erleidet, auf directem Wege und schliessen daraus auf die Ausdehnung, indem wir uns auf das Mariotte'sche Gesetz stützen. Allein man kann einwenden, dass noch nicht nachgewiesen ist, dass dieses Gesetz sei absolut genau, und dass daher die bei den Ver-

hnungen, unter verschiedenem Drucke angegebenen Unter-
hiede davon herrühren können, dass das Mariotte'sche Ge-
z nicht absolut wahr ist.

Dieser Einwurf aber scheint mir aus mehreren Gründen
ht von Gewicht. Dulong und Arago haben bei ihren
nönen Versuchen nicht eine einzige constante Anomalie, selbst
i einem Drucke über 27 Atmosphären, gefunden, was wenig-
ns darthut, dass innerhalb einer Grenze von 1—27 Atmo-
hären Druck das Mariotte'sche Gesetz beinahe genau ist;
raus kann man schliessen, dass es bei Druckverschiedenhei-
, die so klein sind wie die, welche wir bei unseren Ver-
chen an einem Gase zwischen 1—100° beobachten, im streng-
n Sinne genau sein muss. Es ist klar, dass, wenn schon
i so geringen Druckverschiedenheiten eine merkliche Unre-
lmässigkeit stattfände, diese Anomalie sich sehr bestimmt bei
ossen Druckverschiedenheiten in sorgfältig angestellten Ver-
chen herausstellen müsste.

In der Folge will ich noch zeigen, dass meine Versuche
rade unter den für die Genauigkeit des Mariotte'schen Ge-
zes günstigsten Umständen vor sich gehen, denn es ist ja
s bis 100° erhitzte, also von seinem Schmelzpuncte am wei-
ten entfernte Gas, welches dem grössten Drucke ausge-
zt wird.

Endlich wird es gut sein, zu bemerken, dass man bei den
rgleichenden Versuchen über die Compressibilität verschiede-
r Gase bei gleichem Drucke erkannt hat, dass die Gase, wel-
e dem Mariotte'schen Gesetze nicht folgen, eine grössere
olumenverminderung zeigen, als nach diesem Gesetze statt-
den darf. Demnach müsste bei meinen Versuchen, wenn man
s durch den wirklichen Temperaturunterschied in den Mole-
lärkräften vorgegangenen Veränderungen vernachlässigt, das
olumen des Gases bei 100° kleiner sein als das, welches un-
ttelbar aus dem Mariotte'schen Gesetze folgt, so dass die
regelmässigkeit in dem Mariotte'schen Gesetze dahin ge-
n würde, dass sich mit der Steigerung des Druckes der Aus-
hnungs-Coëfficient verminderte, statt sich zu vergrössern, wie
r es bei unseren Versuchen finden.

Um jedoch keinen Einwurf unbeantwortet zu lassen, so
be ich noch neue Versuche gemacht, in denen das Gas un-

ter demselben Drucke bei 0° und bei 100° bleibt und bei denen man unmittelbar die das Volumen betreffende Veränderung misst; diese Versuche sind aber jetzt noch nicht vollständig genug, um schon ihre Resultate mitzutheilen.

Meine Versuche zeigen, dass das Luft-Thermometer fast genau zwischen 0 und 100° mit dem Quecksilber-Thermometer übereinstimmt, was zur Bestätigung der alten Beobachtungen von Gay-Lussac dient; dennoch ist es zweckmässig, zu bemerken, dass das Luft-Thermometer in meinen Versuchen auf der Mitte der Scala fast beständig um 0,2° hinter dem Quecksilber-Thermometer zurück war, was anzudeuten scheint, dass wirklich ein kleiner Unterschied in dem Gange der beiden Thermometer zwischen den festen Puncten stattfindet; aber dieser Unterschied ist zu klein, als dass man nöthig hätte, auf ihn Rücksicht zu nehmen; ausserdem fällt er innerhalb der Grenzen der Ungewissheit, welche von der Verrückung des Nullpunctes im Quecksilber-Thermometer abhängt.

Oberhalb 100° geht das Quecksilber-Thermometer merklich übereinstimmend mit dem Luft-Thermometer, bis ungefähr zu der Temperatur von 250°; von diesem Puncte an gewinnt das Quecksilber-Thermometer einen Vorsprung über das Luft-Thermometer. Bei 300° beträgt der Unterschied ungefähr 1°, bei 325° erhebt er sich zu 1,75°, endlich bei 350° findet sich ungefähr ein Unterschied von 3° zwischen der vom Luft-Thermometer und der vom Quecksilber-Thermometer angegebenen Temperatur.

Es ist wichtig, zu bemerken, dass die vorstehenden Resultate nur für den vergleichenden Gang eines Luft-Thermometers mit Correction für die Ausdehnung des Glases und eines Quecksilber-Thermometers aus Glasröhren unserer französischen Fabriken, oder mit einem Worte, für dieselben Thermometer gültig ist, die zu meinen Versuchen gedient haben. Die Correctionstabellen könnten sehr verschieden sein, wenn die Quecksilber-Thermometer aus Glas von verschiedener Beschaffenheit angefertigt sind.

Man nimmt gemeiniglich an, dass zwei Quecksilber-Thermometer, welche für den Nullpunct und Siedepunct übereinstimmen, auch für alle anderen Puncte der Scala zusammentreffen; nichts aber ist weniger richtig als diese Annahme; es können Differenzen von mehreren Graden in den hohen Tem-

peraturen eintreten, wenn die beiden Thermometer nicht aus Glas von ganz derselben Beschaffenheit gefertigt sind.

Um diesen verschiedenen Gang ganz deutlich zu machen, habe ich Versuche mit drei Quecksilber-Thermometern gemacht, welche bestanden: das erste aus einer kleinen, an eine Thermometerröhre angeschmolzenen Glaskugel, das zweite aus einer an eine Thermometerröhre angeblasenen Kugel von gewöhnlichem Glase, das dritte aus einer Krystallkugel, die an eine Thermometerröhre von Krystallglas angeblasen war. Die Kugeln hatten alle genau denselben Durchmesser, die Thermometerröhren dasselbe Caliber und dieselbe Länge. Sie wurden an einen kleinen messingenen Träger geheftet, der seinerseits in eine rechtwinklige, mit Oel gefüllte Wanne gestellt war. Die Thermometer waren vorgängig von Luft und Feuchtigkeit wohl gereinigt, und man hatte Sorge getragen, durch einen genauen Versuch das Gewicht des Quecksilbers zu bestimmen, das von 0°—100° aus ihnen ausströmte. Ein dicker Kupferdraht an dem Messingträger gestattete die Umwendung des Apparates in dem Bade und machte es möglich, dass man jedem Thermometer alle erforderlichen Stellungen geben konnte, so dass man nicht behaupten kann, dass die angegebenen Unterschiede auf verschiedene Temperaturen hindeuteten, die etwa an den verschiedenen Puncten der Wanne stattgefunden hätten. Das Oel wurde ausserdem mit Rührstäben beständig durchgerührt.

Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

I. Röhre von gewöhnlichem Glase, zur Kugel ausgeblasen.	II. Kleine gewöhnliche Glaskugel.	III. Röhre von Krystall, zur Kugel ausgeblasen.	Unterschied zwischen I u. III.
0°	0°	0°	0°
100	100	100	0
190,51	190,84	191,66	+1,15
246,68	247,02	249,36	+2,68
251,87	252,06	254,57	+2,70
279,08	279,31	282,50	+3,42
310,69	311,14	315,28	+4,59
333,72	333,76	340,07	+6,35.

Die Thermometer I und II sind merklich übereinstimmend gegangen, doch hat No. II einen constanten kleinen Vorsprung

Das Thermometer No. III, aus einer Krystallkugel bestehend, zeigt dagegen einen viel raschern Gang als die beiden ersten. Bei 330° hat das Krystall-Thermometer mehr als 6° Vorsprung über das Thermometer von gewöhnlichem Glase. Daraus geht hervor, dass die verschiedenen Glassorten nicht blos verschiedene Coëfficienten absoluter Ausdehnung haben, sondern dass sie auch bei ihrer Ausdehnung verschiedenen Gesetzen folgen. Die Gläser, welche den kleinsten Ausdehnungs-Coëfficienten haben, scheinen eine weniger beschleunigte Zunahme der Ausdehnung mit der Temperatur zu zeigen.

Daher wird es für die Zukunft zweckmässig sein, dass die zu genauen comparativen Versuchen angewandten Quecksilber-Thermometer nicht blos für die festen Puncte der Scala, sondern auch für höhere Temperaturen verglichen seien. Vernachlässigt man diese Vorsichtsmaassregel, so kann man beträchtliche Irrthümer begehen.

L.

Ueber die Zusammensetzung der Luft.

Von

DUMAS.

(Compt. rend. T. XIV. p. 379.)

Die Academie wird mit Interesse die ersten Resultate der wichtigen Untersuchung aufnehmen, welcher auf ihr Ansuchen im Betreff einer Analyse der atmosphärischen Luft einige Chemiker eifrig sich widmeten.

Es waren verschiedene Puncte ausgewählt worden, man war übereingekommen, die Versuche an gewissen Tagen und unter gewissen meteorologischen Bedingungen auszuführen. Wir werden die Angaben, so wie sie uns übersendet wurden, mittheilen.

Station *Genf*. — Hr. v. Marignac, früher Schüler des polytechnischen Institutes, jetzt Prof. der Chemie zu Genf, hat, nachdem er sich ausführlich mit den zu Paris angewandten Methoden bekannt gemacht, in Genf Analysen angestellt, welche vollkommen mit denen von Paris eine genaue Vergleichung zulassen, denn er hat dieselben Apparate, wie wir, benutzt, und

für sämmtliche Beobachtungen der Temperatur während des Wägens hat er Thermometer von Danger angewandt, welche den hundertsten Theil eines Grades angeben.

Er hat durch Anwendung der zu Paris gebräuchlichen Methoden folgende Zahlen gefunden:

	Für 10000 Gewichtsth. Luft.	
Den 11. Jan. 1842	2301	Sauerstoff,
den 18. — —	2300	—
den 3. Febr. —	2297	—
Mittlere Zahl	2298.	

Die mittlere Zahl zu Genf ist daher genau dieselbe wie die zu Paris.

Station *Kopenhagen*. — Ausserdem hat Hr. Levy, ein junger dänischer Chemiker, welcher einige Zeit in meinem Laboratorium zu Paris sich beschäftigt hat und nach Kopenhagen zurückgekehrt war, um daselbst den unseren entsprechende Luftanalysen anzustellen, uns in einigen Briefen, von denen wir einen Auszug mittheilen wollen, sehr merkwürdige Resultate übersandt.

Durch die Gefälligkeit des berühmten Physikers, des Hrn. Oerstedt, welcher sich viele Mühe gab, den Arbeiten Levy's die grösste Genauigkeit zu verleihen, fand letzterer, als er in Kopenhagen ankam, sehr empfindliche Wagen, Gewichte, die nöthigen meteorologischen Instrumente, die Luftpumpe und das Laboratorium des polytechnischen Institutes ganz zu seiner Disposition. Levy hatte von Paris aus gemessene Ballons und sehr empfindliche Thermometer mitgenommen.

Er hatte sich ferner in Paris mit ausgepumpten Kugeln, analog denen, wie wir sie nach dem Faulhorn geschickt hatten, versehen. Unterwegs musste er sie, mitten auf dem Meere, so weit wie möglich von der Küste entfernt, füllen und die Luft möglichst nahe an der Oberfläche des Meeres auffangen.

Einige Zeit lang befürchteten wir, dass Levy's Auftrag ungeachtet aller dieser Hülfsmittel, vollständig fruchtlos bleiben werde. Seine ersten Versuche hatten ihn abgeschreckt, weil er glaubte, alle diese Apparate einer sehr genauen Untersuchung unterwerfen zu müssen. Da fand er jedoch, dass zwei Reihen der zu seiner Disposition gestellten Gewichte, das Kilogramm und seine Unterabtheilung enthaltend, nicht richtig waren, was

sich bis auf einige Centigramme erstrecken konnte. Es mussten daher mit vieler Mühe Correctionstafeln angefertigt werden, und dann erst konnte man die Gewichte anwenden und die Versuche richtig ausführen.

Levy hat uns sehr bald darauf die ersten Resultate seiner Versuche zugeschickt und uns gezeigt, dass eine wesentliche Verschiedenheit zwischen der vom festen Lande und der vom Meere genommenen Luft stattfinde.

Die Versuche Levy's besitzen einen hohen Grad von Interesse.

Levy konnte mehrere Reihen von Versuchen ausführen, wovon er uns sämmtliche Details übersandte und welche wir in einer ausführlichen Abhandlung bekannt machen werden, die er nach seiner Rückkehr nach Paris herauszugeben beabsichtigt. Wir begnügen uns hier, nur die Resultate davon mitzutheilen.

I. Analysen der zu Kopenhagen genommenen Luft, in dem Hofe des polytechnischen Institutes.

		Auf 10000 Gewichtsth. Luft.
Den 17. Nov. 4 Uhr Abends,	Schnee	2300 Sauerst.,
— 30. — Mittags,	bedeckt. Himmel	2302 —
— 12. Dec. 10 Uhr 30 M. Morg.,	heiterer Himmel	2296 —
— 15. — 12 — 30 — Mittags,	desgl.	2299 —
— 22. — 11 — 30 M.,	Schnee	2301 —

II. Analysen der vom Meere genommenen Luft.

Den 4. Aug. 8 Uhr 30 M. Morgens	bei 57,56° nördl. Breite u. 8,22° östl. Länge v. Paris	2257 Sauerstoff,
den 3. Aug. 10 Uhr 45 M. Morgens	bei 55,30° nördl. Breite u. 5,30° östl. Länge v. Paris	2258 —
den 2. Aug. 1 Uhr Nachmittags	bei 52,36° nördl. Breite u. 0,58° östl. Länge v. Paris	2259 —
den 3. Aug. 1 Uhr 15 M. Nachmitt.	bei 54,15° nördl. Breite u. 2,7° östl. Länge v. Paris	2256 —

III. Analysen der an der Küste genommenen Luft, bei Seewind, 35 Fuss über dem Meeresspiegel, am Schlosse Kronburg, 12 Meilen von Kopenhagen.

D. 18. Febr. 9 U. 30 M. Morg.,	bewölkt. Him., NO. W.	2302 Sauerst.,
—	—	2301 —
—	—	2302 —

Die zu Kopenhagen genommene Luft ist daher dieselbe wie die zu Paris; die Luft des Meeres enthält weniger Sauerstoff, und der Unterschied ist so beträchtlich und so constant, dass er auf keinem Irrthume beruhen kann. Endlich scheint dieser Unterschied der Zusammensetzung sich auf einen der Oberfläche des Meeres benachbarten Luftstrich zu beschränken, da die an der Küste bei Seewind, 35 Fuss über dem Meeresspiegel genommene Luft dieselbe Zusammensetzung zeigt wie die vom festen Lande. Die mittlere Zahl von drei der vorhergehenden Versuchsreihen ist:

zu Kopenhagen	2299,8
auf dem Meere	2257,5
an der Küste	2301,6.

Es steht zu hoffen, dass diese ersten Resultate sehr bald durch Analysen der Luft, welche auf Reisen von grosser Ausdehnung gesammelt ist, ferner geprüft werden.

LI.

Zusammensetzung der Luft.

Von

STAS.

(Compt. rend. Avril 1842. p. 570.)

Hr. Stas, Prof. an der Militairschule zu Brüssel, kündigt an, dass in 12 Luftanalysen, die er nach dem von der Academie empfohlenen Verfahren angestellt, er zu zwölf verschiedenen Zeiten Zahlen bekommen habe, die zwischen

$$\left.\begin{matrix}230,4\\230,8\end{matrix}\right\}$$ Gewichtsth. Sauerstoff

auf 1000,0 Th. Luft geschwankt hätten. Zweimal aber hat sich die Zahl ohne eine merkliche Fehlerquelle auf

231,1

231,4

erhoben.

So hat Hr. Stas die Luft zu Brüssel eben so zusammengesetzt gefunden wie zu Paris, Genf und Kopenhagen, und hat

die zu Paris gemachte Beobachtung bestätigt, dass plötzliche Veränderungen noch von Zeit zu Zeit ohne wahrnehmbare Ursachen die Zusammensetzung der Luft zonenweise zu modificiren scheinen.

LII.

Berichtigung der Proportionalzahl des Zinks.

Von

JACQUELAIN.

(Compt. rend. Mai 1842. p. 636.)

Die Bergwerke von Kieselzinkerz und kohlensaurem Zink sind die verbreitetsten und reichsten; diese haben ausserdem dieselbe Lagerstätte und scheinen allen Formationen anzugehören. Diese beiden Mineralgattungen, die so allgemein gefördert werden, finden sich gewöhnlich begleitet von Schwefelverbindungen des Zinks, Eisens, Kupfers, Silbers und von Oxyden des Eisens und Mangans. Aber weil nun die Reduction der Zinkerze, mag dieselbe in Tiegeln oder Cylindern vor sich gehen, das Resultat einer chemischen Reaction zwischen dem gerösteten Galmei, der Holzkohle, des Seesalzes und oftmals einer kleinen Menge absichtlich zugethaner Pottasche ist, so musste ich von vorn herein in dem käuflichen Zink die Anwesenheit von Eisen, Blei, Kupfer, Cadmium, Zinn, Arsenik, Schwefel und vielleicht auch von Kalium und Natrium vermuthen, sei es in Folge der Flüchtigkeit einiger von diesen Körpern, sei es in Folge mechanischen Fortreissens eines andern, oder aber in Folge der gleichzeitigen Einwirkung von Zink und Kohle bei erhöhter Temperatur auf die Silicate von Kali und Natron, die sich unter den gegebenen Bedingungen bilden können. Nachdem diess festgestellt ist, folgt nun die Beschreibung des analytischen Verfahrens.

I. Man behandelte 30 Gr. gewöhnliches Zink mit schwacher, durch Schwefel gereinigter Schwefelsäure; nach beendigter Einwirkung wurde die Auflösung mit 1 Litre destillirtem Wasser verdünnt, um sie mit einem leichten Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak niederzuschlagen.

Nach einer Reihe von Decantationen wurden alle verschie-

denen Waschwasser zuerst in einer Porcellanschale eingedampft und dann successiv mit Königswasser angesäuert und mit Chlorwasserstoffsäure bis zum Verschwinden der Salpetersäure, endlich in einem Platingefäss zur Trockne eingedampft.

Bei einer Temperatur, die hoch genug war, um alle Ammoniaksalze zu verflüchtigen, blieben am Boden des Gefässes nur Spuren von schwefelsaurem Kalk zurück, die von den 10 Litern destillirten, zum Waschen angewandten Wassers herrührten. Ich trieb die Vorsicht so weit, auch isolirt durch Abdampfen bis zur Trockne die Schwefelsäure, das Schwefelwasserstoff-Ammoniak und das Wasser in gleichen Mengen, als ich zu den Versuchen angewandt hatte, zu prüfen. Kein Reagens konnte in dem Rückstande die geringste Menge Kali verrathen.

II. 100 Gr. Zink wurden mit reiner Schwefelsäure behandelt und die Lösung wieder mit 1 Litre Wasser verdünnt. Dann liess man die Verbindung von Blei, Eisen und Kohle sich absetzen, bis zur völligen Klarheit der darüberstehenden Flüssigkeit, und nahm diese mit dem Heber weg.

III. Sobald die Verbindung zur Genüge gewaschen war, löste man sie in Königswasser auf (Salpetersäure oxydirt dieselbe schwer); darnach wurden die beiden Chlorüre zur Trockne eingedampft, wieder in Wasser gelöst, mit schwefelsaurem Natron niedergeschlagen und das Blei als schwefelsaures Oxyd bestimmt, sobald es von schwefelsaurem Natron und Eisenchlorür zur Genüge befreit war.

Man erhielt 1,005 schwefelsaures Blei = 0,685 metallisches Blei.

Ich versuchte die Einwirkung eines Schwefelwasserstoffstromes auf die Lösung von schwefelsaurem Zink, welche zurückgestellt war, aber dieselbe blieb ungefärbt und durchsichtig.

Es hatten sich also keine Spuren von schwefelsaurem Blei gebildet, was dann geschehen kann, wenn die Schwefelsäure Salpetersäure enthält.

IV. Es existirte also eben so wenig Cadmium in dem analysirten Zink.

V. Um mich zu vergewissern, dass die Verbindung von Blei, Eisen und Kohle weder Zinn noch Kupfer enthalte, löste ich wieder 100 Gr. Zink auf, um, wie vorhin, jene unlösliche Legirung zu sammeln, sie dann in Chlorüre und endlich durch

einen Ueberschuss von Salpetersäure in salpetersaure Salze zu verwandeln.

Das Eindampfen bis zur Trockne lieferte einen in Wasser vollkommen auflöslichen Rückstand; wurde diese Auflösung mit Ammoniak niedergeschlagen, dann erwärmt, um das überschüssige Alkali zu verjagen, filtrirt, um die Oxyde von Blei und Eisen abzuscheiden, dann bis zur Trockne eingedampft und das salpetersaure Ammoniak zersetzt, so blieb nichts am Boden des Gefässes zurück. Es war also weder Kupfer noch Zinn in der oben erwähnten Legirung von Blei und Eisen.

VI. Nun war noch übrig, Schwefel und Arsenik aufzufinden; ich verwandelte 100 Gr. Zink mit Königswasser in Chlorür, dann goss ich in diess mit Wasser verdünnte Chlorür ein wenig Chlorbaryum. Da nun keine Spur von schwefelsaurem Baryt sich zeigte, so schloss ich daraus, dass das Zink von Schwefel frei sei.

Was das Arsenik betrifft, so habe ich schon in meinem ersten Berichte dessen Abwesenheit durch Anwendung des Waschapparates mit Goldchlorür bewiesen, welches dort bestimmt war, durch Waschen das Wasserstoffgas aus 75,69 Gr. Zink und ganz reiner Schwefelsäure zu reinigen.

VII. Diese Gesammtheit von Prüfungen, denen ich das Zink unterworfen habe, enthüllt nun mit grosser annähernder Bestimmtheit, bis auf den Kohlenstoff, die Zusammensetzung desselben. Um diese Analyse zu vollenden, destillirte ich 100 Gr. Zink in einem Strome von reinem und trocknem Wasserstoffgase.

Dieser Versuch erhielt einen glänzenden Erfolg, denn schon das erste Mal erhielt ich einen Rückstand, der aus einer gleichen Menge Eisen, wie die auf nassem Wege gefundene, aus einer kleinen Dosis Kohlenstoff und einer etwas geringern Menge Blei bestand; diess begreift sich leicht, wenn man erwägt, wie flüchtig das letztere in einem Gasstrome ist.

Da ich diesen Rückstand einer quantitativen Analyse auf Eisen und Kohlenstoff zu unterwerfen wünschte, brachte ich das Schiffchen, welches denselben enthielt, in eine Porcellanröhre, an deren einem Ende eine Retorte mit schmelzendem chlorsaurem Kali befestigt war, während das andere Ende einen Apparat auslief, der zur Condensation der Kohlensäure und desjenigen Wassers bestimmt war, das etwa der überschüs-

e Sauerstoffstrom der Kalilösung entreissen könnte. Zu Ende
rden erhalten:

Kohlensäure	0,018 =	0,0036 Kohlenstoff,
Eisen	0,142	
Blei	0,429.	

Als ich nun das durch diese erste Operation gewonnene
k einer zweiten Destillation aussetzte, verschaffte ich mir
k, welches nicht mehr als $^{12}/_{1000000}$ Blei enthielt. Es gaben
nlich 33,5 Zink nur 0,006 schwefelsaures Blei, das heisst
042 Blei. Bei diesem Grade der Reinheit bedarf man 24
nden, um 6 Gr. Zink in der Kälte durch Schwefelsäure auf-
ösen. Um es zu recapituliren, enthielt also das Zink, dessen
mich zu meinen Versuchen bediente:

Kohlenstoff	0,003
Eisen	0,142
Blei	0,685
Zink	99,190
	100,000.

Als Product der Industrie ist diess ein Metall von sehr
sser Reinheit.

Wenn ich von der Reinigung des Zinks sprach, konnte
nur das Princip des Vorganges aussprechen; ich komme
ichtlich auf das Einzelne zurück, weil, unabhängig von der
chtigkeit der Ausführung, dieser Versuch der genauen Che-
e einige Dienste leisten kann. Eben so habe ich auch andere
talle, als Cadmium, Wismuth, Antimon, Blei, rein dargestellt.

Der Apparat besteht aus einer Woulf'schen Flasche mit
ei Oeffnungen; die eine trägt eine gerade Röhre, um die
ch Schwefel und Chlor gereinigte Schwefelsäure hineinzu-
assen; aus der andern ragt eine gekrümmte Röhre hervor,
ren horizontaler Arm zwei kleine Kugeln trägt und mit Kaut-
uk an einen Waschapparat mit Kalilauge befestigt ist; die-
n folgen dann wieder zwei sehr grosse Uförmige Röhren
t frisch geglühtem Chlorcalcium.

Endlich folgt das Porcellanrohr, welches 4 Schiffchen ent-
lt, wovon die beiden ersten mit geschmolzenem Zink ange-
llt sind, während die beiden anderen leer bleiben. Endlich
hliesst sich das hintere Ende an einen letzten Trockenapparat
, der selbst wieder durch eine im Winkel gebogene Röhre

geschlossen wird, welche zu verschiedenen Tiefen in Schwefelsäure getaucht wird, je nachdem es nöthig ist, die Spannkraft im Innern des Apparates zu steigern.

Mittelst dieser Anordnung verliert der Wasserstoff anfangs beinahe die ganze Menge Wasserdampf, die er mit fortgerissen hatte; wenn er darnach über das geschmolzene Zink streicht, sättigt er sich mit metallischen Dämpfen nach Art eines Gases, das mit einem Ueberschusse von Flüssigkeit in Berührung steht, und setzt dieselben wieder an den Wänden der Porcellanröhre ab, die zu kalt sind, um den gasförmigen Zustand des Metalles zu erhalten.

Die Vorsichtsmaassregeln, welche man nehmen muss, um die Operation zu einem guten Ende zu bringen, bestehen darin, dass man bei gewöhnlichem Drucke destillirt, wenn sehr schwere Dämpfe, wie die des Antimons, vorliegen, dagegen den innern Druck erhöht, wenn man ein flüchtigeres Metall, wie etwa das Cadmium, destillirt, und dass man den Wasserstoffstrom bis zur vollständigen Abkühlung der Porcellanröhre unterhält. Verfährt man so, so befreit man die flüchtigen Metalle von den beständigen (d. h. bei der angewandten Temperatur). Man kann in gleicher Weise einem schmelzbaren Metalle den geringen Schwefel- und Arsenikgehalt entziehen, wie ich es mit dem käuflichen Antimon und dem Armblei der Probirer gethan habe.

Vergleichen wir jetzt die Resultate directer Oxydation des reinen Zinks mit denen des käuflichen Zinks, dessen Analyse ich oben gegeben habe.

1) 10 Gr. gewöhnliches Zink gaben 12,408 Oxyd,
2) 9,809 dreimal destillirtes Zink gaben 12,180 —

Rechnet man von dem Zink des ersten Versuches das durch die Analyse angegebene Blei und Eisen ab und bringt dieselbe Correction bei den Oxyden an, so ändern sich die Zahlen, wie folgt:

1) 9,917 reines Zink = 12,3138 reines Oxyd { 9,917 Zn, 2,3968 O.
2) 9,809 — — = 12,1800 — — { 9,809 Zn, 2,371 O.

Daraus zieht man:

2,3968 : 100 = 9,917 : x = 413,7,
2,3710 : 100 = 9,809 : x = 413,7.

Diese directe Oxydation wurde folgendermaassen bewerkstelligt.

Man nahm ein bekanntes Gewicht gewöhnliches Zink, und nachdem man es in schwacher Salpetersäure aufgelöst, dampfte man es in einem Platintiegel bis zur Trockne ein, glühte es dann so lange, bis dreimal nach einander das Gewicht dasselbe blieb, mit der Vorsicht, das Gefäss jedes Mal in einen irdenen Tiegel zu stellen, dessen scharf geschnittener Rand vollkommen mit der geglätteten Oberfläche des Deckels zusammenschliesst.

Das so bereitete Oxyd enthält keine Spuren von stickstoffhaltigen Substanzen.

Trotz der entschiedenen Uebereinstimmung dieser Versuche und der vollkommenen Beständigkeit des Gewichtes des Oxyds nach jedem neuen Durchglühen, musste ich mich doch noch auf einem andern Wege von der Festigkeit dieser Verbindung überzeugen.

Es wurden daher 100 Gr. gewöhnliches Zink abgewogen und in Vitriol verwandelt, so dass man 1 Litre Lösung erhielt.

Da das Gewicht derselben 1240,7 Gr. betrug, so wurden nach einander 40 Gr. und 30 Gr. genommen, welche nach Abdampfung und Glühung mit den oben angegebenen Vorsichtsmassregeln stets ein ganz von Schwefel- oder schwefliger Säure befreites Oxyd zurückliessen.

Dieses Oxyd durfte, wie leicht zu ersehen, nur eine Reaction in Betreff des Eisens erleiden, denn bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Zink bleibt das Blei vollständig auf dem Boden des Gefässes.

Also ist, gegen die Behauptung, welche die chemischen Lehrbücher aussprechen, das schwefelsaure Zink durch die Rothglühhitze eines Laboratorienofens ganz zu Oxyd zu reduciren.

Hier folgt nun die Zahl der Versuche:

40 Gr. Auflösung = 2,450 Gr. gewöhnl. Zink = 2,983 Oxyd,
40 — — = 3,224 — — — = 3,974 —

Was mit der ganzen Correction giebt:

2,398 reines Zink = 2,978 reines Oxyd = $\begin{cases} 2{,}398 & \text{Zn}, \\ 0{,}580 & \text{O}; \end{cases}$

3,197 — — = 3,968 — — = $\begin{cases} 3{,}197 & \text{Zn}, \\ 0{,}771 & \text{O}, \end{cases}$

woraus folgt:

0,58 : 100 = 2,398 : x = 413,5,

0,771 : 100 = 3,197 : x = 414,6;

414 ist also die Proportionalzahl des Zinks, welche sich aus diesen vier Versuchen ergiebt.

LIII.

Beobachtungen über die Atomgewichte von Chlor, Silber und Kalium.

Von

MARIGNAC.

(Compt. rend. Avril 1842. p. 570.)

Ich habe einige Zeit das Atomgewicht des Stickstoffes festzustellen versucht, aber nach einigen misslungenen Versuchen dieselben unterbrochen und mich mit dem Chlor beschäftigt. Anfangs wollte ich Silberchlorür mit Wasserstoffgas reduciren und die dadurch gebildete Chlorwasserstoffsäure bestimmen, aber diess gelang nicht; es bedarf dazu einer zu hohen Temperatur, die Röhren zerbrechen während der Abkühlung des geschmolzenen Chlorürs. Ausserdem ist die Grundlage dieser Methode falsch, weil sie nämlich fordert, dass man das Atomgewicht des Chlors nach dem des Wasserstoffes berechne, welches 36mal schwächer ist. Das Verfahren, welches ich mit Erfolg anwandte, ist folgendes:

Es besteht darin, dass man Chlorwasserstoffgas zersetzt, indem man es über Kupferoxyd bei einer dem Rothglühen nahe liegenden Temperatur hinstreichen lässt. Die Zersetzung ist augenblicklich und vollständig; das Wasser, welches ich auffange, ist durchaus rein, trübt salpetersaures Silber nicht und äussert keine Reaction auf Lakmuspapier.

Uebrigens ist es sehr leicht, dasselbe ohne den geringsten Verlust aufzufangen, weil während der ganzen Operation keine einzige Blase von permanenten Gasen mit durchstreicht. Es ist ohne Nutzen, das Kupferoxyd sehr stark zu erhitzen, denn die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure ist immer vollständig, und man sieht allmählig mit der grössten Regelmässigkeit das Chlor mit dem Kupfer sich verbinden. Ich unterbreche den Strom von Chlorwasserstoffsäure, wenn ich sehe, dass

das Chlorür sich dem Ende der Röhre nähert, nur erst dann steigere ich die Temperatur bis zur Rothglühhitze, um auch die letzten Spuren der Säure zu vernichten, im Fall sie sich etwa mit dem Chlorkupfer verbinden könnte. In der Folge lasse ich einen trocknen Stickstoffstrom in die Röhre treten, um allen Wasserdampf fortzuschaffen; wenn der Apparat ganz abgekühlt ist, treibe ich trockne Luft hindurch, um auch das Stickstoffgas zu verjagen.

Die Chlorwasserstoffsäure bereitete ich aus Seesalz, welches ich durch Krystallisation reinigte, und aus Schwefelsäure, die durch anhaltendes Kochen concentrirt war.

Ich trockne das Gas, indem ich es durch neun Uförmige Röhren streichen lasse, deren jede 1 Meter lang ist; 7 von diesen enthalten Bimsstein, mit Schwefelsäure getränkt, 2 dagegen Chlorcalcium in sehr kleinen Stücken. Eine zehnte Röhre mit Bimsstein und Schwefelsäure, welche beim Anfange des Versuches und nachher gewogen wurde, zeigt mir, dass sie keine Feuchtigkeit mehr absorbirt.

Die Glasröhre, in welcher das Chlorwasserstoffgas zersetzt wird, ist mit sehr fein vertheiltem Kupfer angefüllt. Geröstet in derselben Röhre durch einen Luftstrom, wird es vor und nach dem Versuche gewogen, wenn die Röhre vorgängig luftleer gemacht ist. Das Ende dieser Röhre, durch welche das Wasser austritt, ist in eine lange Spitze ausgezogen, damit ich nach Beendigung des Versuches vor der Lampe die Spitze von der Röhre trennen kann, um jeden Fehler zu vermeiden, den eine Spur von Feuchtigkeit, die am Hahne oder dessen Kautschukbefestigung sitzen bleiben könnte, zu vermeiden. Dieser Hahn wird mit dem Apparate gewogen, in welchem ich das Wasser auffange, darnach trockne ich ihn mit Sorgfalt und wäge ihn besonders.

Um das Wasser aufzunehmen, stelle ich zuerst eine leere Uförmige Röhre auf, das Wasser sammelt sich in der Krümmung und bleibt da während der ganzen Operation bis zu dem Augenblicke, wo ich den Stickstoffstrom durchgehen lasse; eine zweite Uförmige Röhre mit Bimsstein und Schwefelsäure ist mit der ersten verbunden und wird mit ihr gewogen; eine dritte Röhre, eben so ausgestattet, wird für sich gewogen, zeigt aber kaum eine Gewichtszunahme.

Ich habe nicht nöthig, zu sagen, dass die Operation eher beginnt, als bis die Luft völlig aus dem Apparate ver ben ist, die Röhre mit Kupferoxyd eingerechnet. Diess ist langweilig, aber einen Fehler kann man dabei unmöglich gehen, weil es genügt, dass man Acht giebt, wenn das von dem Wasser vollständig absorbirt wird. Ich habe bei d Gelegenheit einen Umstand beobachtet, der mich anfangs wenig in Verwunderung setzte; so lange noch Luft in Apparate ist, entwickelt sich die Chlorwasserstoffsäure, beg von Chlor, und zwar so, dass es Lakmuspapier entfärbt. die Luft völlig ausgetrieben, so kann das Gas immerfort sorbirt werden, ohne auf diese Farbe, wenn sie einmal g thet ist, eine Einwirkung zu äussern. Es wird also die Cl wasserstoffsäure von dem Sauerstoffe der Luft bei Anwese von concentrirter Schwefelsäure schon in der gewöhnlichen T peratur zersetzt. Diese Erscheinung ist sehr merkwürdig.

Ich komme jetzt zu den Resultaten von drei Versuche

1) Gewicht des absorbirten Chlors, weniger das Ge des entsprechenden Sauerstoffes:

	I.	II.	III.
	Gr.	Gr.	Gr.
	23,201	38,269	50,631
Wasser	7,448	12,290	16,246.

Aber man muss zu dem Gewicht des Wassers noch der Luft rechnen, welche es verdrängt hat, denn ich p die Röhren, in denen es sich condensirt, nicht aus. Mit d Correction findet man:

2) Wasser	7,457	12,304	16,

und folglich:

analys. Chlorwasserstoffsäure	30,658	50,573	66,

Nimmt man 112,50 als Aequivalent des Wassers, so f man als das des Chlors:

erster Versuch	450,02	
zweiter —	450,11	Mittel 450,013.
dritter —	449,91	

So finde ich also genau die Zahl 450, und es scheint unmöglich ein Zufall zu sein, dass mir drei Analysen ei beständiges Resultat gegeben haben. Auch scheint mir, man bei jenem Vorgange wenig Gefahr läuft, zu irren, und

habe mit so beträchtlichen Mengen gearbeitet, damit die Fehler bei den Wägungen unmerklich würden.

Ich bemerke 1), dass, wenn man diese Zahl 450 annimmt und von der Zusammensetzung des Chlorsilbers, die durch Berzelius bestimmt wurde, ausgeht, man 1374,0 als Atomgewicht dieses Metalles findet, was sehr nahe bei 1375 liegt;

2) dass bei Annahme dieser beiden Atomgewichte (450 und 1375) man für Kalium 498,5 findet, was nahe genug bei 500 liegt.

Hr. Dumas bemerkt nachträglich, dass, wenn man den Wasserstoff als Einheit nimmt, man nach diesen Versuchen haben würde:

Chlor	36,00104	oder	vielmehr	36
Silber	109,920	—	—	110
Kalium	39,88	—	—	40.

LIV.

Ueber das Atomgewicht des Chlors.

Von

LAURENT.

(Compt. rend. Mars 1842. p. 456.)

Seit der Bestimmung des neuen Atomgewichtes des Kohlenstoffes schienen mehrere Chemiker geneigt, zu der Meinung zurückzukehren, dass die Atomgewichte aller Körper Multipla von dem des Wasserstoffes sind. Die leichtesten (Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff) scheinen in der That Multipla von der Zahl 12,50. Ich wollte sehen, ob es mit dem Chlor dieselbe Bewandtniss habe. Jedermann weiss, durch welche Reihe von Operationen und Wägungen Berzelius zu der Zahl 221,30 als dem Atomgewichte dieses Körpers gelangt ist. Zur Wiederholung aller Operationen des Hrn. Berzelius bedürfte es einer sehr ungemeinen Gewandtheit. Ich habe eine sehr einfache Methode angewandt, welche blos auf der genauen Gewichtsbestimmung des Kohlenstoffatoms beruht.

Ich analysirte das chlorwasserstoffsaure Chloronaphtalise, welches einer der schönsten und bestkrystallisirten Körper ist, die die Chemie aufweisen kann. Folgende Resultate habe ich erhalten. (Nachdem ich einen Strom von Sauerstoffgas über

das Kupferoxyd hatte streichen lassen, trug ich Sorge, denselben durch trockne kohlensäurefreie Luft zu verdrängen.)

		Ber.		Ber.		Ber.	
C_{20}	= 1500,0	39,468	1500,0	39,088	1500,0	39,78
H_{14}	= 87,5	2,302	87,5	2,280	87,5	2,32
Cl_{10}	= 2213,0	58,230	2250,0	58,632	2187,5	57,95
	3800,5	100,000	3837,5	100,000	3775,0	100,00.

Versuch.

	I.	II.	III.	Mittel.
C =	39,47	39,41	39,39	39,42
H =	2,31	2,30	2,33	2,31
Cl =	58,22	58,29	58,28	58,27
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die erste Rechnung ist auf das Atomgewicht von Berzelius gegründet: 221. Für die zweite Rechnung hat man die Zahl 225 angenommen, welche = 36mal 6,25. Für die dritte 218,75, welche = 35mal 6,25.

Die drei Versuche stimmen vollkommen mit dem von Berzelius angegebenen Atomgewichte überein und zeigen einen Unterschied von 3,1—3,3 Tausendtheile an dem Kohlenstoffe bei Annahme der Rechnungen, die auf die Zahlen 225 und 218,75 basirt sind.

LV.

Ueber künstlich gebildetes Spiegeleisen, durch einen Zusatz von Schwefel zu grauem Roheisen.

Von

v. HUËNE.

Bei der Darstellung von Schwefeleisen beobachtete man auf der Eisengiesserei zu Dahlbruch bei Siegen die interessante Erscheinung, dass sich durch den Zusatz einer geringen Quantität Schwefel zu grauem Roheisen schönes Spiegeleisen bildet. Dasselbe hat alle äusseren Merkmale des Spiegeleisens, welches aus den Spatheisensteinen zur Stahlfabrication erzeugt wird;

nige gut gelungene Proben hatten nicht allein die grossen llen Spiegelflächen und Kronen, sondern sie zeigten sogar die hwer erklärbare Bildung der bandartigen Streifung, indem ch oben oder unten, oder auch auf beiden Seiten, Streifen von rauem Eisen ausgeschieden hatten, zwischen welchen die hellen piegel eingeschlossen waren.

Man versuchte nun auch das Verhalten des natürlichen, us Spatheisenstein erblasenen Spiegeleisens bei dem Zusatze on Schwefel. Das Resultat war nicht weniger überraschend ls das erste. Von der grossblätterigen spangligen Textur des ngewandten Eisens war nach der Einwirkung des Schwefels eine Spur mehr aufzufinden; das Eisen war vollständig gleichässig in graues Roheisen umgeändert worden.

Bei beiden Versuchen hatte sich auf der Oberfläche eine ichte schwarze Masse abgesetzt, die aus Graphit und Schwefeisen bestand.

Das Eisen, welches zu den Versuchen angewandt worden ar, hatte man aus manganhaltigem Brauneisenstein bei Holzohle und kaltem Winde erblasen.

Es schien interessant, dieselben Versuche auch mit eiem Eisen anzustellen, welches nicht die geringste Spur von Mangan enthalten konnte, weil bei erfolgenden gleichen Reultaten die Bestätigung der Ansicht erlangt werden musste, ass der Mangangehalt *im Roheisen* nicht bedingend sei für die ildung der Spangel oder des neutralen (?) Kohleneisens.

Zur Erlangung dieses Zweckes wählte ich Roheisen von er Michelbacher Hütte bei Wiesbaden, welches aus Rotheisenein *), mit Kalkzuschlag bei Holzkohlen und heissem Wind rzeugt wird. Sowohl die Erze, wie auch die Zuschläge, sind rei von Mangangehalt.

---

*) Analyse des Rotheisensteines aus der Schaalsteinformation bei Wetz an der Lahn:

Kieselerde	=	1,07
Eisenoxyd	=	93,67
Thonerde	=	2,20
Kalkerde	=	0,22
Glühverlust	=	0,51
		97,67.
Spec. Gew.	=	5,003.

In eine gewöhnliche Giesskelle brachte man gestossenen Schwefel und goss hierauf mit einer zweiten Kelle aus dem Herde des Hohofens geschöpftes, gaar abgefüttertes graues Roheisen. Die Verbindung des Schwefels mit dem Eisen erfolgte unter heftiger Ausscheidung von Graphit und Schwefeleisen und der Verbrennung des grössten Theils des Schwefels. Nachdem die letztere beendet war, goss man das flüssige Eisen, welches von der ausgeschiedenen Masse bedeckt wurde, in eine Sandform aus, um es zu erkalten. Nach dem Zerschlagen zeigte das umgebildete Eisen auf der Bruchfläche schöne helle Spiegel und Kronen in Drusenräumen; auch die bandartige Streifung war bei einer Probe deutlich ausgesprochen. So vollkommen spanglig, wie die Proben zu Dahlbruch, gelangen die auf der Michelbacher Hütte nicht, da bei keiner einzigen die Spiegelflächen ununterbrochen durch die ganze Stärke des Eisens fortsetzten. Am besten waren die Proben gelungen bei einem Verhältnisse des gepulverten Schwefels zum grauen Roheisen = 1:5 und 1:8; indessen können diese Verhältnisse kein bestimmtes Anhalten geben. Sämmtliche Versuche hatten weisses Eisen zum Resultate, wenn auch die Spiegelflächen nicht bei allen deutlich hervortraten.

Es kam nun darauf an, die Zusammensetzung des umgewandelten Eisens zu ermitteln, besonders um den Gehalt desselben an Kohle und die Art ihres Vorhandenseins zu erfahren, da nur hierdurch die Identität des künstlich dargestellten und des natürlichen Spiegeleisens hervortreten konnte.

Zur Bestimmung eines jeden Bestandtheils wurde eine besondere Quantität Eisen verwogen.

1) Bestimmung des Schwefels.

Das pulverisirte Eisen wurde in einem Kolben mit Salzsäure übergossen, wodurch sich Schwefelwasserstoff entwickelte, der durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd geleitet wurde. Dieselbe wurde durch den Schwefelwasserstoff zersetzt, und braunes Schwefelblei fiel nieder. Zur genauen Berechnung des Schwefels wurde das Schwefelblei, nachdem man es auf einem Filter gesammelt hatte, in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, welches auf einem trocken gewogenen Filter von der

Flüssigkeit getrennt, getrocknet und sodann zur Ermittelung des Schwefelgehaltes gewogen wurde.

In 1,363 Gr. Eisen fand ich 0,008729 Gr. Schwefel, oder 0,607 p. C. S.

2) Bestimmung des Siliciums.

Die Auflösung des Eisens in Königswasser wurde bis zur Trockne eingedampft, um die ausgeschiedene Kieselerde unlöslich zu machen. Die trockne Masse befeuchtete man mit Salzsäure und löste sie 2 Stunden nachher in Wasser auf, wobei die Kieselerde in Gestalt leichter Flocken ungelöst zurückblieb und leicht durch das Filter getrennt werden konnte. Nach dem Verbrennen des Filters und dem Glühen der Kieselerde wurde dieselbe zur Berechnung des Siliciums gewogen. 3,130 Gr. Eisen lieferten auf diese Weise 0,0331 Gr. oder 1,054 p. C. Silicium.

3) Ermittelung des Kohlegehaltes.

a) *Gebundene Kohle.*

Dieselbe geschah durch Zersetzung des Eisens durch Chlorsilber. Das Eisen wurde auf einen Kuchen von geschmolzenem Chlorsilber gelegt, welches etwa das Fünf- bis Sechsfache des angewandten Eisens betrug; das Ganze brachte man in ein Becherglas und übergoss es mit Wasser, zu dem einige Tropfen Salzsäure gesetzt worden waren. Nach 18 Tagen war die Zersetzung beendet. Die Kohle wurde behutsam von dem theilweise zu Silber reducirten Chlorsilber abgewaschen und durch ein gewogenes Filter von der Flüssigkeit getrennt und sodann gewogen. Von dem erhaltenen Procentgehalt musste der Siliciumgehalt noch abgezogen werden. In 1,196 Gr. Eisen fanden sich 7,134 p. C. Kohle und Kieselsäure, also 4,93 p. C. reine Kohle.

b) *Der Graphit.*

Die Behandlung des kohligen Rückstandes von einer Auflösung des Eisens in Salzsäure mit Aetzkalilauge zeigte, dass nur gebundene Kohle und kein Graphit in dem Eisen vorhanden war.

4) Bestimmung des Eisens.

Aus der Auflösung des Eisens in Salzsäure, welche zur Bestimmung des Graphits gemacht worden war, fällte man das Eisenoxyd durch Ammoniak und berechnete hieraus den Eisengehalt.

Mangan oder eine andere Beimischung im Eisen konnte bei keiner Analyse nachgewiesen werden. Angewandtes Eisen = 1,106, Eisengehalt darin = 1,040, oder 94,03 p. C.

Recapitulation.

Eisen	=94,03%
gebundene Kohle	= 4,93%
Silicium	= 1,05%
Schwefel	= 0,61%
	100,62%.

Spec. Gew. = 7,453.

LVI.

Ueber die Entstehung und Zusammensetzung des anderthalb-kohlensauren Natrons.

Von

R. HERMANN.

Die ältere Annahme, dass anderthalb-kohlensaures Natron entstehe durch Kochen von Auflösungen von doppelt-kohlensaurem Natron, wobei sich ein halbes Aequivalent von Kohlensäure entwickeln solle, ist schon durch Rose widerlegt worden, welcher fand, dass Auflösungen von doppelt-kohlensaurem Natron durch Aussetzen in den luftleeren Raum oder durch längere Zeit fortgesetztes Kochen ihr zweites Atom Kohlensäure vollständig fahren lassen. Auch ist es Rose nicht gelungen, aus Auflösungen von gleichen Atomen doppelt- und einfach-kohlensaurem Natron Krystalle von anderthalb-kohlensaurem Natron zu erhalten.

Die Bedingungen, unter denen sich Tronasalz erzeugt, waren daher bis jetzt noch unbekannt.

Ich bin so glücklich gewesen, diese Bedingungen aufzufinden. Das Tronasalz erzeugt sich nämlich nicht durch Krystallisation aus wässrigen Lösungen. Hierbei zerfällt es in dop-

pelt- und einfach-kohlensaures Natron, die abgesondert krystallisiren. Dagegen erzeugt es sich sehr leicht durch Efflorescenz oder Auswitterung.

Wenn man daher concentrirte Auflösungen von doppeltkohlensaurem Natron rasch einkocht und dadurch verhindert, dass das zweite Atom Kohlensäure gänzlich entweiche; wenn man gleiche Atome doppelt- und krystallisirtes einfach-kohlensaures Natron in dem Krystallwasser des letztern zusammenschmilzt und die Masse eintrocknet; wenn man endlich doppeltkohlensaures Natron erhitzt, ohne dass die Temperatur 200° C. übersteigt: so bekommt man Salzmassen, die grösstentheils aus anderthalb-kohlensaurem Natron bestehen. Um diese Salzmassen in krystallisirtes Tronasalz umzuwandeln, wird blos erfordert, dieselben einige Zeit lang der Einwirkung von feuchter Luft, am besten in Kellern, auszusetzen. Wenn man dann diese Salzmassen nach Verlauf von einigen Wochen untersucht, so wird man finden, dass sie unter Aufnahme von Wasser eine vollständig krystallinische Beschaffenheit angenommen haben, und dass namentlich ihre Drusenräume mit unzähligen glänzenden Krystallgruppen bedeckt sind, die aus nichts Anderem als ganz reinem krystallisirtem anderthalb-kohlensaurem Natron bestehen.

Bei der quantitativen Untersuchung dieses Salzes ergab es sich, dass die bisher gebräuchliche Formel für das Tronasalz ($\dot{N}a_2\ddot{C}_3+4\dot{H}$) nicht ganz genau sei, sondern dass dieses Salz der Formel $\dot{N}a_2\ddot{C}_3+3\dot{H}$ entspreche.

100 Theile gaben nämlich:

Natron	40,00
Kohlensäure	43,06
Wasser	16,94
	100,00.

Diess giebt:

		Für 100 Th. ber.
2 At. Natron	= 781,8	40,12
3 — Kohlensäure	= 829,2	42,56
3 — Wasser	= 337,4	17,32
1 At. kryst. 1½ kohlens. Natron	= 1948,4	100,00.

Beim Glühen über der Spirituslampe hinterlässt das anderthalb-kohlensaure Natron, eben so wie die Bicarbonate von Kali

und Natron, $^9/_8$ kohlensaures Salz. Das Tronasalz theilt daher mit jenen Bicarbonaten die Sonderbarkeit, dass es beim *Kochen* seiner Lösungen die überschüssige Kohlensäure vollständiger fahren lässt, als es durch *Glühen* des trocknen Salzes geschieht.

LVII.

Verfahren zur Bereitung von Ultramarinblau.

Von

TIRNMON.

(Compt rend. Mai 1843. p. 761.)

Das Verfahren zur Bereitung von Ultramarin, das ich der Académie vorzulegen die Ehre habe, unterscheidet sich von den bis heute veröffentlichten nur durch die Zuthat einer bestimmten Menge Arsenik zu dem Schwefel, der in den bisher bekannt gemachten Recepten allein angewandt wurde.

Ohne weiter in das Einzelne der Versuche und Inductionen einzugehen, welche mich dazu veranlassten, etwas Arsenik anzuwenden, will ich lieber gleich das Verfahren beschreiben, das zur Bereitung der blauen Probe, welche diese Notiz begleitet, angewandt wurde.

Recept.

Thon, in grosser Menge als Pulver gebeutelt,	100
gelatinöse Thonerde, enthaltend an wasserfreier Thonerde	7
kohlensaures Natron, trocken 400, oder krystallisirt	1075
Schwefelblumen	221
Arseniksulfid	5.

Das Gemenge dieser Stoffe muss mit der grössten Sorgfalt bereitet werden.

In das kohlensaure, in seinem Krystallisationswasser geschmolzene Natron schüttet man das Arseniksulfid als Pulver, und wenn diese Substanz theilweise zersetzt ist, schüttet man in die Mischung die Thonerdegelatina. (Diese Thonerde erhält man aus käuflichem Alaun durch Niederschlagen mit kohlensaurem Natron; der Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und nur einmal mit Flusswasser gewaschen.) Dann thut man den Thon und die Schwefelblumen hinein, die man

vorher mit einander gemengt hat. Diess Gemenge wird in einen bedeckten Tiegel gethan, den man langsam erwärmt, bis das Wasser entwichen ist, wonach man ihn zum Rothglühen erhitzt. Das Feuer muss so geleitet werden, dass das Product zusammenklebt, ohne zu schmelzen. Nach der Abkühlung erhitzt man das Product, um möglichst viel Schwefel auszutreiben, dann zerreibt man es und zerlässt es in Flusswasser. Das im Wasser suspendirte Pulver wird auf ein Filter gesammelt. Wenn das Gemenge gut gemacht war, so kann Alles angewandt werden, aber im Falle das Gemenge nicht gut war, findet man viele farblose Theile, und wenn das Feuer bis zum völligen Schmelzen getrieben ist, findet man braun gefärbte Theile, besonders wenn der Tiegel von schlechter Beschaffenheit und stark angegriffen ist. Diese Resultate kommen aber nie zum Vorschein, wenn die Operation mit Sorgfalt geleitet ist. Man lässt das Filter abtröpfeln, ohne zu waschen. Das Product hat dann eine schöne zarte grüne, schon bläuliche Farbe.

Dann erhitzt man es in einer bedeckten Schale und rührt es von Zeit zu Zeit um. Man kann die Temperatur bis zum Dunkelrothglühen steigern. Die dieser Notiz beigefügte Probe ist etwas länger als 2 Stunden bei einer Temperatur unterhalb des Rothglühens erhitzt. Sie ist im Maimond 1840 bereitet.

LVIII.

Ueber die fette Substanz in der Milch, die Veränderungen, welche sie erleidet, und die Rolle, welche sie in der Ernährung spielt.

Von

ROMANET.

(Compt. rend. Avril 1842. p. 604.)

Der Verf. hat sich vorgenommen, in dieser Arbeit folgende Bestimmungen in Betreff des Phänomens der Butterbildung festzustellen.

1) Im Augenblicke der Milchaussonderung enthalten die Kügelchen von verschiedener Grösse, welche das Mikroskop deutlich in dieser Flüssigkeit zeigt und die wegen ihres spe-

cifischen Gewichtes mehr oder minder darnach streben, sich an die Oberfläche zu erheben, die Butter schon fertig gebildet.

2) Alle diese Kügelchen enthalten Butter, und zwar *nur* Butter.

3) Diese Substanz findet sich in ihnen in Gestalt eines Marks, das von einem weissen durchscheinenden dünnen elastischen und Widerstand leistenden Häutchen umgeben ist.

4) Die Einwirkung des Butterns ist nichts Anderes als eine Verdünnung durch Reibung und ein mechanisches Zerbrechen dieser Häutchen, welche das Buttermark umhüllen, und die Blosslegung dieses Marks.

5) Dass sich die Butter nach einiger Zeit Butterns fast auf einmal bildet, kommt daher, weil diese mechanische Einwirkung sich auf dieselbe Weise und fast in demselben Zeitraume auf alle Kügelchen erstreckt, welche das stossende Instrument erreichen kann; das Zerreissen der einzelnen Häutchen muss in Zeitaugenblicken geschehen, die einander sehr nahe liegen.

6) Die Ueberbleibsel dieser Häutchen sind es, welche die Flüssigkeit, die man Buttermilch nennt, und das Wasser, womit man die zusammengebackene Butter wäscht, weiss und trübe machen.

7) Die Säure, welche sich stets in der sogenannten Buttermilch kund giebt, und zwar in dem Augenblicke, wo sich die Butter abscheidet (wie frisch und alkalisch der Rahm auch war, ehe man ihn in das Butterfass that), muss man der unmittelbaren Berührung der Butter mit den sauren Stoffen, die Hr. Chevreul in dieser Substanz nachgewiesen hat, zuschreiben, weil die Flüssigkeit vor dieser Berührung sicher war, so lange die Buttertheilchen in ihren Hüllen sich befanden.

LIX.

Lilacin.

Im 2. Hefte des 25. Bandes dies. Journ. S. 121 wurde des von Bernays in der *Syringa vulgaris* aufgefundenen *Syringins* Erwähnung gethan. Unterdessen ist von Meillet *) unter dem Namen *Lilacin* eine aus der *Syringa vulgaris* dargestellte krystallisirbare bittere Substanz beschrieben worden,

*) *Journ. de pharm. Janvier 1842.*

welche den angegebenen Eigenschaften nach wesentlich von dem Syringin verschieden sein muss.

Zur Darstellung giebt Meillet folgende Vorschrift. Die Blätter, oder besser, die grünen Samenkapseln der *Syringa*, welche letzteren reicher an Lilacin sind, werden zerquetscht, zwei starke Abkochungen davon gemacht, diese zur Hälfte abgedampft, mit essigsaurem Bleioxyd versetzt und bis zur dünnen Sirupsconsistenz concentrirt. Man mengt dann einen Ueberschuss von gebrannter Magnesia mit dem Extracte, dampft darauf im Wasserbade zur Trockne ab und pulvert das Gemenge unter Zusatz von kohlensaurer Magnesia, um das Pulvern zu erleichtern. Man lässt sodann den gepulverten Rückstand wiederholt mit Wasser von 30—40° C. digeriren, um die gebildete essigsaure Magnesia und eine grosse Menge Mannit zu entfernen. Der ausgezogene Rückstand wird mit siedendem Alkohol von 40° behandelt, die Lösung mit gereinigter Thierkohle entfärbt und zur Hälfte abgedunstet; worauf beim Erkalten das Lilacin krystallisirt.

Das Lilacin bildet kleine zusammengehäufte Nadeln, ähnlich dem Meconin, oder bei freiwilliger Verdunstung der Auflösung lange vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Es hat einen starken bittern Geschmack, dem des Chinins ähnlich *), es löst sich weder in Wasser **), noch in Säuren, die dadurch nicht neutralisirt werden; in Essigsäure ist es in der Wärme löslich, krystallisirt aber aus der Lösung unverändert. Nicht alle Syringen sollen gleiche Mengen der Substanz liefern und die Menge im Allgemeinen sehr gering sein. Einige Arten gaben nicht einmal Spuren davon ***).

---

*) Das Syringin besitzt nach Bernays einen mehr süsslichen und kratzenden als bittern Geschmack.

**) Das Syringin ist nach Bernays leicht löslich in Wasser.

***) Ich habe bei Behandlung mehrerer Pfunde Rinde und junger Zweige von *Syringa vulgaris*, die im April, vor Entwickelung der Knospen, gesammelt worden waren, weder nach dem von Bernays, noch nach dem von Meillet angegebenen Verfahren eine krystallisirbare Substanz erhalten können. Erdmann.

LX.

Neue krystallographische Untersuchungen über die oxalsauren Salze.

Von

PROVOSTAYE.

(Compt. rend. Avril 1842. p. 623.)

Obgleich durch mehrere Analysen und neuerlich auch durch die von Graham festgestellt ist, dass die verschiedenen Oxalate von Kali und Ammoniak dieselbe Zusammensetzung haben und dieselbe Wassermenge enthalten, so zeigen doch allein die vierfach-oxalsauren Salze dieselbe Krystallform. Diess ist eine bemerkenswerthe Eigenheit, die ich hier blos angedeutet haben will.

Das doppelt-oxalsaure Kali einerseits und das Doppelsalz von oxalsaurem Kali und Kupfer sind nach Graham dergestalt beschaffen, dass in dem zweiten das oxalsaure Kupfer des ersten Salzes oxalsaures Wasser vertritt. Wasser und Kupfer (Oxyd) scheinen daher in diesem Falle, wie in mehreren anderen, chemisch isomorph zu sein. Die Untersuchung dieser beiden Substanzen hat mir bewiesen, dass sie einen krystallographischen Isomorphismus nicht besitzen.

LXI.

Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Kupfers.

Von

LEVOL.

Man übersättigt die Auflösung des Kupfers mit Ammoniak und taucht eine Platte von reinem Kupfer in die Lösung, welche sich in einer weithalsigen Flasche mit eingeriebenem Stöpsel befinden muss, die mit ausgekochtem Wasser vollgefüllt wird. Nachdem die Flüssigkeit in Folge der Reduction des gelösten Oxyds zu Oxydul entfärbt ist, wird die Platte wieder gewogen, um aus dem Gewichtsverluste die Menge des in der Lösung enthaltenen Kupfers zu finden, da das Kupferoxydul für die gleiche Menge Sauerstoff doppelt so viel Kupfer enthält als das

Oxyd. Diese Methode ist sehr genau und beschäftigt den Experimentirenden nur wenige Augenblicke, obwohl sie etwas lange dauert. Man kann sie indessen durch Vergrösserung der Oberfläche des Kupfers sehr beschleunigen. 4 – 5 Gr. dünnes Kupferblech reduciren 1 Gr. Kupfer in etwa 4 Tagen. Die mit dem Kupferoxyd verbundene Säure ist ohne Einfluss auf das Resultat, eben so wenig kommt es auf die Menge des Ammoniaks an, doch muss man einen Ueberschuss anwenden. Enthält die Kupferauflösung Zink, so ist diess ohne nachtheiligen Einfluss. Die Methode eignet sich also zur Analyse des Messings u. s. w. *(Ann. de chim. Mars 1842.)*

LXII.

Unterscheidung von Arsenik und Antimon.

Marsh schlägt folgendes Mittel hierzu vor: Nachdem die Substanz im Marsh'schen Apparate behandelt worden ist, hält man horizontal über den brennenden Gasstrom in der Entfernung von ½ Zoll eine mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak befeuchtete Glasplatte. Arsenik giebt die bekannte gelbe Farbe, Antimon einen milchweissen Niederschlag. Ist weder Arsenik noch Antimon vorhanden, so wird das Silber reducirt. *(Phil. Mag.)*

LXIII.

Legirung zur Anfertigung von typographischen Lettern.

(Journ. de chim. méd. Févr. 1842. p. 73.)

Diese Legirung, viel zuverlässiger als die gewöhnlich angewandte, enthält in 100 Theilen:

Blei	50,00	
Antimon	27,77	
Kupfer	22,23	mit Spuren von Eisen
	100,00.	

Die Analyse wurde gemacht, indem man ein bekanntes Gewicht der Verbindung in schwacher Salpetersäure in der Hitze auflöste, den weissen Niederschlag von antimoniger Säure sammelte und aus deren Menge das Verhältniss von metallischem Antimon ableitete.

Die salpetersaure Auflösung, welche bläulich war, wurde mit Schwefelsäure niedergeschlagen, um die Menge des Bleies aus dem entstehenden schwefelsauren Blei zu berechnen; die Menge des Kupfers wurde aus dem Kupferoxyd bestimmt, das zurückblieb, nachdem das schwefelsaure Kupferoxyd in einem Platintiegel geglüht war.

LXIV.

Literarische Nachweisungen.

Ann. der Chemie u. Pharm. Von Wöhler u. Liebig. März 1842.

Die Ernährung, Blut- und Fettbildung im Thierkörper. Von J. Liebig.
Ueber Darstellung und Anwendung des Cyankaliums. Von Demselben.
Ueber Bildung der Ameisensäure im Terpentinöl. Von Fr. Weppen.
Nochmal. Untersuchung d. Flüssigkeit der Ranula. Von L. Gmelin.
Ueber Lithofellinsäure. Von Heumann.
Ueber Bereitung des chlorsauren Kali's. Von Graham.
Analyse der Meteorsteine von Iwan. Von Redtenbacher.
Notizen aus dem Bereiche der analytischen Chemie. Von Wackenroder.
Ueber Laurin u. das feste Fett d. Lorbeern. Von Th. Marsson.
Zusammensetzung des Calmusöles.
Darstellung reiner Salzsäure. Von Gregory. (Gelingt leicht bei Anwendung von wässriger, bis auf 1,6 spec. Gew. reducirter Schwefelsäure.)

Repertorium der Pharm. Von Buchner. Bd. XXVI. Heft 1.

Chem. Untersuchung der Wurzel von Ononis spinosa. Von Reinsch. (Enthält wahrscheinlich einen kryst. Stoff: *Ononin.*)

Ann. d. Phys. u. Chem. Von Poggendorff. 1842. No. 4.

Ueber ein vanadinhaltiges Eisensteinlager am nordwestl. Harzrande. Von Bodemann.
Untersuchung eines neuen Minerals etc. Von Setterberg.

Archiv der Pharm. Von Brandes und Wackenroder. Mai 1842.

Ueber das Menyanth, die bittere Substanz des Bitterklees. Von R. Brandes.
Versuche über verschiedene Fermentole. Von Bley.
Ueber chromsaures Bleioxyd und Zinkoxyd. Von Gräger.

Dasselbe. Juni.

Ueber einen Blasenstein. Von Wurzer.
Ueber verhärt. Smegma praeputii. Von Marquart u. Bernard.

LXV.

Ueber die Krystallisation der glasartigen Silicate und die blaue Färbung der Eisenschlacken.

Von

J. FOURNET.

(Ann. de chim. et de phys. Mars 1842.)

Das Studium der plutonischen Gänge veranlasste mich, über das Krystallisiren der Gläser, der Eisenschlacken aus den Hohöfen und anderer Schlacken eine Reihe von Beobachtungen anzustellen, die ich der Bekanntmachung für werth halte, denn sie vervollständigen die früheren Ansichten über diesen Gegenstand und verbreiten einiges Licht über die Erscheinung der Färbung, welche bis jetzt der Gegenstand so vieler Hypothesen gewesen ist. Ich werde daher in Folgendem diese beiden Puncte erörtern.

Im Allgemeinen haben alle geschmolzenen Silicate, wenn sie eine hinlängliche Zeit bei einer geeigneten Temperatur erhalten werden, das Streben, zu krystallisiren, aber diese Zeit ist nach der jeder Schlacke eigenthümlichen Art der Flüssigkeit verschieden. So krystallisiren diejenigen, welche wie Wasser oder Metalle flüssig werden, bei der Abkühlung auf der Stelle, und solche sind vorzüglich die Schlacken, welche bei dem Frischen des Eisens abfallen, denn in diesen findet man stets Spaltungsflächen oder andere Spuren der Krystallisation.

Diess findet jedoch nicht statt, wenn der Fluss des Glases zäh ist, wie der des künstlichen Krystallglases, des Fenster- und Bouteillenglases und der Schlacken. Man muss daher annehmen, dass dieser teigige Zustand ein Hinderniss für die regelmässige Gruppirung der Molecüle sei, und in diesem Falle wird die Zeit eine wesentliche Bedingung für die Hervorbringung dieser Erscheinungen.

Wenn man daher mit einiger Aufmerksamkeit den Thatsachen, welche in dem letztern Falle stattfinden, folgt, so wird man sehen, dass dieselben in drei wesentliche Kategorien zerfallen.

Erstens, wenn auch ein Glas im Zustande der Flüssigkeit sich noch befindet, so werden nichtsdestoweniger einige Bestandtheile von der Masse sich zu trennen suchen, um sich re-

gelmässig zu gruppiren und undurchsichtige Krystalle in vollkommen durchsichtigen Masse zu bilden. So findet man Bouteillenglas, das ausserdem ganz vollkommen ist, aber sich kreuzende Nadeln, oder vielmehr sechsseitige Prismen 0,001 M. Höhe auf einen Durchmesser von 0,005 M. einsch Fensterglas zeigt ebenfalls einfache, als auch zu Sternen g pirte vierseitige Prismen, die ebenfalls, wie die vorhergehe in der glasigen und gleichmässig durchscheinenden Masse streut sind. Man findet auch Sphäroide von strahliger S und in concentrischen Schichten, deren Durchmesser bis zu 0,0 selbst bis zu 0,04 M. steigt. Endlich habe ich Hohofenschl ken gefunden, die zum Theil glasig, zum Theil spaltbar ren, die aber stets zwischen der krystallisirten und durchs nenden Partie eine genau gezogene Grenzlinie wahrnehmen sen. Es wird sich zeigen, in wiefern die Geologen diese k lichen Producte mit den natürlichen vergleichen dürfen.

Wie man sieht, können diese Umstände der Bildung Krystallen in einer Mutterlauge angereiht werden, wir w aber jetzt zu anderen Resultaten der Krystallisation übergi

Wenn man Glas oder eine Schlacke der langsamen kühlung überlässt, oder besser, wenn man nach der glasig Erstarrung dieser nämlichen Substanzen sie von Neuem w erweicht, so dass die sogenannte Entglasung eintritt, so man sie bald mehr und mehr dunkler werden und bei gewissen Zeitpuncte der Operation den Anschein eines H annehmen, ohne dass sie ungeachtet dieses Verfahrens in krystallinische Textur übergehen.

Findet in diesem Falle eine wirkliche Entglasung statt nicht, soll man dieses undurchsichtige Email so betrachten wenn es krystallinische Anfänge enthielte, oder besitzt viel die Masse im Innern stets eine glasartige oder amorphe St tur? Die Beantwortung dieser Frage habe ich mit Hülfe Polarisations-Instruments versucht. Ich liess daher von d Gläsern und Schlacken hinreichend dünne Platten schneiden, sie durchsichtig wurden, und niemals habe ich die gerin Spur von gefärbten Ringen mit Hülfe des Turmalins entde können. Die Krystallisation des Glases und sein Trübewe scheint daher nicht immer eine und dieselbe Sache zu sein, man bis jetzt angenommen hat.

Aber was könnte wohl die Ursache sein, dass das Glas zweiten Falle die Durchsichtigkeit verliert? Wenn man sieht, es dieses um so leichter und gewisser stattfindet, je mehr Bestandtheile der Körper in seiner Masse enthält, so kann man gen, dass es das Resultat einer verworrenen Ausfällung von rschiedenen Verbindungen der Elemente sei, Verbindungen, elche stattfinden, wenn die Hitze nicht hinreicht, um die ganze asmasse im Flüssigkeitszustande zu erhalten, während sie doch nige Bewegung zwischen den Molecülen erlaubt. Es würde raus eine Störung hervorgehen, welche bis zu einem gewis- Grade mit der verglichen werden könnte, welche stattfindet, nn zwei an Dichtigkeit verschiedene Flüssigkeiten, die sich ht aufzulösen vermögen, gemengt werden, wie z. B. Wasser d eine Auflösung eines Oeles in Alkohol.

Es sei mir erlaubt, im Vorbeigehen auf die Analogie aufrksam zu machen, welche zwischen diesem Falle und dem findet, welcher durch abwechselnde Einwirkung einer schwa- n, bald oxydirenden, bald reducirenden Löthrohrflamme, un- dem Namen des Flatterns bekannt, herbeigeführt wird, wel- die Eigenschaft besitzt, die ausserdem durchsichtigen Auf- gen von Kalk, Magnesia, Beryll, Zirkon, Tantal, Titan, Zink, Cadmium, Zinn in Borax oder im Phosphorsalze in mehr oder weniger undurchsichtiges Email zu verwandeln.

Verlängert man die Entglasung über die erste Periode, zeigen sich die wirklichen Krystallisationsanfänge allmählig setzen sich, je nachdem die Hitze einwirkt, an den ver- iedenen Theilen des Glases an. So ist es mit den aus den öfen gelaufenen Schlacken, deren Dicke hinreichend ist, um gere Zeit die erhaltene Wärme zu bewahren, bald in dem lern Theile, bald in dem, welcher in Verbindung mit den len oder dem erhitzten Erdboden steht und der eine blät- rige oder kreisartige Structur annimmt, während die Ober- he in Berührung mit der Luft in Folge der schnellen Ab- lung ein glasiges Ansehen erhält. Wenn man dagegen in Ofen ein schon erstarrtes Glas, um es zu entglasen, bringt, beginnt dies am häufigsten von der dem Feuer am meisten gesetzten Oberfläche, und es bildet sich eine faserige, kör- e oder blätterige Kruste, die einen glasigen Kern einschliesst. nchmal bilden sich in seinem Innern krystallinische Sphäroide,

deren Strahlen vom Mittelpuncte nach dem Umfange gehen. Ich besitze auf diese Art behandelte Bouteillengläser, welche auf einmal diese drei beschriebenen Perioden zugleich sehen lassen, eine äussere faserige Kruste, welche ein Email einschliesst, in dessen Innerem sechsseitige Prismen zerstreut sind, deren Bildung ich oben beschrieben habe. Wenn daher die Glühung lange genug fortgesetzt worden wäre, um die ganze Masse krystallinisch zu machen, so würde man reguläre und grosse, in eine lamellenartige, körnige oder faserige steinige Masse eingeschlossene Krystalle erhalten haben.

Um nun diese Reihe von Thatsachen auf die Geologie überzutragen, würde es hinreichen, zu wissen, dass in einer breiigen Masse von Silicat, welches in dem Zustande des Flusses durch unterirdische Hitze erhalten würde, bei dem ersten Grade der Abkühlung sich sowohl Krystalle, als auch mehr oder weniger reguläre krystallinische Sphäroïde bilden können, und zwar in Folge des Bestrebens gewisser Elemente, sich von den übrigen zu trennen und Verbindungen nach bestimmten Proportionen herzustellen. Diese Krystallite finden sich schon hie und da in der noch weichen Masse zerstreut vor, aber die fortschreitende Abkühlung hat nachher das Trübewerden hervorgebracht, und hieraus sind bald Porphyr, bald Granite, bald krystallinische Laven, analog den künstlichen Producten, hervorgegangen. Mit einem Worte, bauen wir auf diesen Thatsachen weiter fort, so würden die besser charakterisirten Krystalle des plutonischen Gesteines zuerst durch eine Art Abscheidung gebildet sein, und die mehr oder weniger heterogene Masse, welche sie umgiebt, müsste man als eine spätere und verworrene Krystallisation ansehen. Durch eine Reihe von Uebergängen würde ich die Bildung der verschiedenen Varietäten von Feldspath in einem und demselben Granit erklären. Die grossen und schärfer ausgebildeten müssen zuerst, die anderen gleichzeitig mit dem Glimmer und Quarz entstanden sein.

Diess ist die erste Reihe von Thatsachen, welche ich in diesen Bemerkungen erklären wollte; gehen wir zur Aufstellung von denen, welche die blaue Färbung der Schlacken und Gläser betreffen, über.

Diese Blaufärbung hat schon zu mehreren Malen die Aufmerksamkeit der Metallurgen erregt, aber bis jetzt haben die

Untersuchungen zu keinem festen Resultate über die Natur der Körper, welche die Blaufärbung hervorbringen können, geführt. Nach und nach wurden besonders die Oxyde oder die Phosphate des Eisens, die Kohle, das Kupfer, Titan angeführt. Die von Hrn. Berthier ausgeführten Analysen einer blauen Schlacke von Alais liessen unter andern auf den Einfluss des letztern Oxyds schliessen. Verschiedene Reductionen von Titaneisen in Gestübetiegeln schienen seine Rolle noch zu begründen; da indessen Berthier zweifelhaft blieb und neue Untersuchungen für nothwendig hielt, um zu entdecken, ob das blaufärbende Princip nicht noch andere Körper als das Titan seien, so sei es uns erlaubt, einige diesen Punct betreffende Beobachtungen anzuführen.

Wenn wir Analysen von Schlacken suchen, die sich hauptsächlich durch einen Gehalt an Titan auszeichnen, so finden wir die Schlacken aus dem Hohofen von Ekersholm bei Taberg, welche nur eine hellgraue Farbe im Innern und eine Isabellenfarbe auf der Oberfläche haben. Von einer andern Seite wissen wir eben so, dass diese blauen Nüancen sich hauptsächlich in Schlakken zeigen, wo kein Grund vorhanden ist, die Gegenwart von Titan zu vermuthen, und solche sind es hauptsächlich, welche bei dem Schmelzen des kohlensauren Kupfers von Chessy, eben so die, welche bei der Behandlung der Herdmassen im Krummofen erhalten werden. Wenn also das Titan die Eigenschaft, die blaue Farbe nur manchmal hervorzubringen, besässe, so müssten noch andere Substanzen, welche die nämliche Wirkung hervorbrächten, vorhanden sein.

Seit langer Zeit hat man vermuthet, dass ein besonderes Eisenoxyd in dieser Erscheinung die Hauptrolle spiele, und die angeführten Gründe sind wahrscheinlich genug, als dass sie nicht Aufmerksamkeit verdienten.

Bemerken wir vor Allem, dass es Phosphate des Eisens giebt, deren blaue Farbe identisch mit der der Schlacken ist; es reicht hin, die Krystalle von Cornwallis, Bodenmais, Ile de France, eben so die erdige Masse oder das sogenannte Berliner Blau (Blaueisenerde) vor Hillentrap, Alleyras, Pontgibaud und anderwärts anzuführen. Ausserdem ist es sehr wahrscheinlich, dass das Krokydolit oder der Blaueisenstein, dessen wesentliche Masse ein Eisensilicat von faseriger oder dichter Structur ist, sein schönes Lavendelblau nur dem Oxyde dieses Metalles ver-

danke, und allem Anscheine nach fände dasselbe bei den blauen Distheen, Saphiren und gewissen Corunden statt.

Aber welches könnte das blaufärbende Oxyd sein, da wir wissen, dass die Eisenoxydulsalze, das Hydrat und Carbonat weiss sind, andrerseits das frischgefällte weisse Phosphat des Eisenoxyduls, oder die wahrscheinlich analoge Verbindung, welche man in der Natur unter der Form einer weissen erdigen Masse findet, sich bei der Berührung mit Luft oder mit Luft geschwängerten Wassers nach und nach bläuen, endlich dass, wenn diese gebläuten Phosphate mit Salpetersäure behandelt werden, sie eine Entwickelung von röthlichen Dämpfen erzeugen und der Rückstand eine Ocherfarbe annimmt, welche durch das Rösten hervorgebracht wird? Wir können hieraus schliessen, dass die blauen Eisensalze ein in der Mitte stehendes Oxyd enthalten, und wir werden sehen, dass diese Basis kaum verschieden von der ist, welche bei anderen Umständen die grüne Färbung erzeugt.

In der That, wenn man Bouteillenglas von grüner Farbe einer stufenweisen Entglasung unterwirft, so kann man bemerken, dass bei dem ersten deutlichen Zeichen von Trübwerden die grüne Färbung durch eine tiefblaue ersetzt wird, und in dem Grade, als die letztere Fortschritte macht, wird das Farbenspiel schwächer, indem es von Indigblau in Lavendelblau bis zum Blau des blassen Himmels übergeht, so dass zuletzt nur ein weisses Email zurückbleibt.

Diese Bläuung und endliche Entfärbung sind jedoch nicht das Resultat einer höhern Oxydation, denn diese Veränderung zeigt sich auf gleiche Weise im Mittelpuncte und am äussern Theile der glasigen Masse, wie gross auch das Volumen sei, während, wenn eine oxydirende Cementation stattgefunden hätte, zum wenigsten in einer gewissen Periode des Versuches eine oberflächliche, höher oxydirte, mehr oder minder gelbe Kruste sich hätte erzeugen müssen, welche einen weissen, blauen oder selbst grünen Kern umhüllt hätte. Diese Kruste wurde bei einer bis auf das Aeusserste getriebenen Entglasung durch Guyton de Morveau hervorgebracht, die ich aber wegen Kürze der Zeit in meinen Versuchen nicht erhielt.

Dass bei diesen Erscheinungen keine höhere Oxydation stattfindet, kann durch eine andere Reihe von Beobachtungen auf

eine deutlichere Weise dargethan werden. Die Schlacken z. B., welche durch ihre Natur fähig sind, sich blau zu färben, sind gewöhnlich, wenn sie aus dem Ofen kommen, von bouteillengrüner Farbe, welche sie auch beibehalten, wenn man sie rasch in dünne Platten auszieht, damit sie auf diese Art schnell abkühlen und das Trübwerden nicht eintreten kann. Wenn diese Schlacken dem natürlichen Verlaufe überlassen werden, so erstarren sie auf dem Boden der Hütte, und ihre äussere Kruste, welche viel schneller als die inneren Partien abkühlt, bleibt, ungeachtet der Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoffe, grün und durchsichtig, während die inneren Partien, ungeachtet der Abwesenheit des Sauerstoffes, blau werden. Es ergiebt sich, dass die Blaufärbung der Schlacken oder der Bouteillengläser eine reine und einfache Folge der nämlichen Vertheilung der Molecüle ist, als sie bei dem Trübwerden stattfindet.

Abgesehen von diesen erwähnten Erscheinungen, bieten die blauen Gläser einen andern, sehr merkwürdigen Umstand dar, in sofern als dieser Farbenwechsel von einem deutlichen Dichroïsmus begleitet ist. Um ihn wahrzunehmen, reicht es hin, die dünnen Schlackenschichten oder unvollkommen getrübten Gläser zu untersuchen, ob sie bei auffallendem Lichte rein blau erscheinen. Man sieht dann, dass sie mit einer gelben Farbe, die mehr oder weniger in's Grünliche fällt, begabt sind, und ich will beiläufig erwähnen, dass dieselbe Bemerkung früher schon Hr. von Artigues bei einem halblichten Glase gemacht hat, dessen Entglasung zwar langsamer als die der Bouteillengläser und Schlacken erfolgte, aber doch dieselbe Erscheinung darbot. Der in Frage stehende Versuch kann noch dahin abgeändert werden, dass man das blaue Glas oder die Schlacke pulvert, denn diese rein mechanische Theilung lässt sie unmittelbar eine schmuzig-grüne Farbe annehmen.

Wenn wir die Resultate dieser Beobachtungen zusammenstellen, so finden wir, dass dieser Dichroïsmus, analog dem, der schon bei mehreren Flüssigkeiten, wie bei gewissen Naphta und einigen Aufgüssen von Holz, bemerkt worden ist, verschiedenen Eisenverbindungen eigenthümlich ist. Eben so hat die Schmelzung von Eisen und Thonerde — Silicat $FeAlSi_2$ Hrn. Berthier ein Glas geliefert, welches bei auffallendem Lichte eine grüne, fast schwarze Färbung zeigte, dagegen bei durchfal-

lendem gelb wie Harz war. Das phosphorsaure Eisen von Ile de France gab Hrn. Laugier Platten, welche bei auffallendem Lichte blau und bei durchfallendem grünlich waren und deren bläuliches Pulver, auf ein weisses Papier gerieben, ihm gleichfalls einen bläulichen Schimmer mittheilte; endlich sind wir zu der Bemerkung geführt, dass die phosphorsauren Kalke und Bleie, welche bald grün, bald bläulich sind, diese Färbung nur dem mittlern Oxyde des Eisens verdanken.

Einige haben gemeint, dass die Alten sich des Eisenoxyds zur Färbung blauer Glasfenster bedient hätten; aber alle Muster, welche mir zukamen und durch dieses Mittel gefärbt sein sollten, haben mir nur Kobalt gezeigt, dessen Färbung einfach durch Verringerung der Menge vermindert, oder auch durch Zusetzen anderer Substanzen grau gemacht worden war. Man muss daher bemerken, dass nichts leichter ist, als dieses Eisenblau zu erhalten, aber man sieht auch ein, dass es seinen Zweck in den Glasfabriken nicht erfüllen würde, weil es, bei durchfallendem Lichte gesehen, nur ein grünes oder wenigstens gelbliches Licht geben würde.

LXVI.

Ueber Glasstöpsel.

Vom

Regierungsrath v. EHRENBERG in Marienwerder.

(A. d. Mittheilungen d. Vereins z. Bef. d. Gewerbfleisses in Preussen.)

Der Verschluss eines Glases oder einer Flasche durch einen Stöpsel hat zum Zwecke, jede Verbindung des innern Raumes derselben mit dem äussern aufzuheben, abzusperren, um das Ausfliessen oder Verdunsten ihres Inhaltes, so wie das Eindringen fremder Körper von aussen in das Innere des Gefässes zu verhindern.

Zur Erreichung dieses Zweckes bedient man sich in der Regel entweder der Korkpfropfen oder der gläsernen Stöpsel. Jene empfehlen Wohlfeilheit und leichte Anwendbarkeit, indem die Zusammendrückbarkeit und die Elasticität des Korks gestattet, denselben Stöpsel zum Verschluss von Oeffnungen von ziemlich

verschiedenem Durchmesser zu gebrauchen. Diese dagegen sind schon durch ihr Material theurer, werden es aber noch mehr durch die Art ihrer Anfertigung und den Umstand, dass jeder Glasstöpsel immer nur zu einem bestimmten Gefässe anwendbar ist, wobei auf der andern Seite aber als besondere Vorzüge Dauerhaftigkeit und Bequemlichkeit bei ihrem Gebrauche hervorgehoben werden müssen.

Die Frage, durch welche beider Arten von Stöpseln der vollkommenste Schluss bewirkt werden kann, ist allerdings schwierig zu beantworten; denn berücksichtigt man, dass auch bei sehr vollkommenen Glasstöpseln auf Gläsern, welche geistige Flüssigkeiten enthalten, diejenige Feuchtigkeit, die sich zwischen denselben und dem Gefässe befindet, verdunstet, und sie trocken werden, so möchte wohl nicht zu behaupten sein, dass gläserne Stöpsel einen hermetischen Schluss im strengsten Sinne ohne ein Bindemittel, z. B. Fett, herzustellen im Stande sind. Die Annahme, dass Korkpfropfen ein Mehreres leisten, dürfte schon wegen der Porosität dieses Materials in Zweifel zu ziehen sein, und überdiess lehrt die Erfahrung, dass der Inhalt selbst verpichter Weinflaschen durch Verdunstung in Jahren sich sichtbar mindert. Wenn es hiernach zweifelhaft bleiben dürfte, auf welche Seite sich der Vorzug neigt, so ist ferner in Betracht zu ziehen, dass Korkstöpsel bei allen ätzenden Flüssigkeiten unanwendbar sind, indem sie durch dieselben zerstört werden. Die Zahl solcher Flüssigkeiten ist gross, sehr wenige derselben aber greifen Glas an, denn, abgesehen von der Flusspathsäure, wird unter diese hauptsächlich nur Kalilauge zu zählen sein, und deren Einwirkung lässt sich durch etwas Fett leicht unschädlich machen. Auch Oele und Fette, die auf das Glas ohne Einfluss sind, scheinen die Elasticität des Korkes sehr zu beeinträchtigen.

Die angedeuteten Vorzüge der Glasstöpsel haben, ungeachtet der erwähnten Schattenseiten, ihren Gebrauch sehr ausgedehnt, und es würde diess wohl in einem noch höhern Maasse der Fall sein, wenn sie in grösserer Vollkommenheit, als diess gewöhnlich geschieht, dargestellt würden, denn selbst bei den feinsten Glaswaaren sind sie in der Regel sehr mangelhaft, um so mehr aber bei den geringeren und wohlfeileren.

Die Rücksicht hierauf und der Umstand, dass von gutem

Schlusse der Glasstöpsel die Aufbewahrung und Erhaltung vieler, zum Theil sehr werthvoller Gegenstände abhängig ist, wird eine nähere Betrachtung und Feststellung ihrer Erfordernisse nicht überflüssig erscheinen lassen.

Wenn ein Glasstöpsel allen Anforderungen genügen soll, so muss derselbe

1) möglichst vollkommen schliessen,

2) leicht fassen, d. h. durch eine schraubenförmige Bewegung in der Oeffnung der Flasche sich leicht feststellen lassen,

3) durch entgegengesetzte Bewegung ohne Schwierigkeit sich lösen,

4) aber durch eine von der Seite auf den Stöpsel einwirkende Kraft sich nur schwer aus der ihm ertheilten festen Lage bringen lassen.

Die erste Bedingung wird dadurch erfüllt, dass der Stöpsel, so wie der Hals der Flasche in den Theilen, in welchen sie sich gleichzeitig berühren, vollkommen rund geschliffen sind, so dass jeder auf die Axe senkrechte Durchschnitt einen mathematischen Kreis bildet. Die übrigen Bedingungen können gleichzeitig aber nur dann vorhanden sein, wenn Stöpsel und Flaschenhals die Form eines abgestumpften Kegels von bestimmtem Winkel und angemessener Länge oder Höhe erhalten.

Die gläsernen Stöpsel werden gewöhnlich, und so auch in der Arzneitaxe im Gegensatze der Korkpfropfen, eingeriebene Stöpsel genannt, zu welcher Bezeichnung wohl die Manipulation bei ihrer Verfertigung Veranlassung gegeben haben mag, die meistentheils nur darin besteht, dass der Arbeiter einen zu einer Flasche ungefähr passenden Stöpsel auswählt und diesen mit Sand und Wasser so lange in der Oeffnung herumdreht, bis die sich berührenden Flächen matt geschliffen sind und der Stöpsel in der Form, welche ihm der Zufall ertheilt, die Oeffnung ausfüllt.

Dass durch ein solches Verfahren die vorhin aufgestellten Erfordernisse nicht erreicht werden können, wird nicht zweifelhaft erscheinen. Betrachtet man nämlich einen solchen Stöpsel, so werden dessen Seiten, statt durch gerade Linien, in der Regel durch Curven verschiedener Art begrenzt werden, und einen richtigen Kegel von bestimmtem Winkel, auf welchen es doch wesentlich ankommt, wird der Zufall gewiss selten bilden.

Es gelingt allerdings bisweilen, durch das angegebene Verfahren Stöpsel zu erhalten, die gut fassen und sich leicht lösen lassen, aber dann wird doch fast immer die unter No. 4 angeführte Bedingung mangeln. Drückt man nämlich von der einen oder andern Seite gegen den in das Glas fest eingedrehten Stöpsel, so wird man bald einen kleinen Knall hören, der durch Anschlagen des erstern an den Flaschenhals entsteht und welcher anzeigt, dass derselbe gelöst, der Verschluss mithin aufgehoben ist. Die Ursache hiervon liegt darin, dass der Stöpsel nicht in hinreichender Länge den Flaschenhals vollständig ausfüllt.

Bei meinem frühern Aufenthalte am Rhein hatte ich häufiger Gelegenheit, aus französischen Fabriken Gläser zu sehen, bei welchen die Stöpsel mit Sorgfalt kegelförmig geschliffen waren und die einen guten Schluss hatten. Meistens traf aber die von geringerem, jedoch nicht ganz kleinem Durchmesser der Tadel, dass sie sich zu sehr festsetzten, so dass sie nur unter der Gefahr, das Glas zu sprengen, gelöst werden konnten; bei Gläsern von grösseren Oeffnungen waren aber die Stöpsel so geschliffen, dass sie sich kaum oder gar nicht feststellen liessen, sondern gleichsam nur wie Deckel wirkten.

Es blieb mir kein Zweifel darüber, dass diese Verschiedenheit von den verschiedenen Winkeln, welche die Kegel der Stöpsel bilden, herzuleiten sei, und es schien mir die Ermittelung dieser Winkel sehr wünschenswerth. Dazu reichten aber die mir zu Gebote stehenden Messinstrumente nicht aus; indessen führte mich eine einfache Aushülfe nach vergeblichen Versuchen endlich doch zum Ziele. Diese hier mitzutheilen, nehme ich keinen Anstand, da sie noch in anderen Fällen von Nutzen sein kann.

Ich zeichnete nämlich die anscheinend erforderlichen Winkel der einzelnen Grade so auf einen Bogen Papier, dass sie einen Schenkel und eine Spitze gemeinschaftlich hatten, legte den zu untersuchenden Stöpsel flach auf das Papier und veränderte dessen Lage so lange, bis ich fand, dass die Seitenlinien desselben mit den beiden Schenkeln eines der gezeichneten Winkel möglichst parallel waren. Hierdurch glaube ich ein hinreichend genaues Resultat erlangt zu haben, denn es wird der Unterschied eines halben Grades, und selbst noch weniger,

sehr wohl bemerkbar, vorausgesetzt, dass der Stöpsel richtig geschliffen und nicht zu kurz ist. Die Biegsamkeit des Papiers gestattete auch, auf diese Weise solche Stöpsel zu messen, die oben einen grössern Knopf oder Platte hatten.

Bei dem Nachmessen sehr vieler solcher Stöpsel fand ich gleichsam zwei Abtheilungen, je nachdem die Gläser vorzugsweise zu Flüssigkeiten, oder zu festen Körpern bestimmt waren.

In die erstere gehören die kleinen Gläser, in welchen die wohlriechenden Extraits, Oele etc. versandt werden, Flacons und Apothekerflaschen; in die andere Pulvergläser für Apotheker, Theebüchsen, Caraffen u. dgl. Der Durchmesser der ersteren betrug $\frac{1}{8}$—1 Zoll, der der zweiten 1—3 Zoll und darüber. Die ersteren hatten auch eine grössere relative Länge, denn sie belief sich, ausschliesslich des Halses und Kopfes oder Griffes, auf das $2\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$fache des Durchmessers, bei diesen aber nur auf das 1 bis $\frac{1}{2}$fache.

Den Winkel des Kegels der meisten Stöpsel von Gläsern, die zu Flüssigkeiten bestimmt waren, ermittelte ich zu 6—7°, seltener zu 5—8°, und es entsprechen mehrentheils die von geringerem Durchmesser dem kleinern Winkel. Je spitzer dieser Winkel ist, um so grösser ist auch die Adhäsion der Glasflächen, allein bei dem geringern Durchmesser wird diese von der öffnenden Kraft überwunden.

Wenn gleich die kleinen Gläser meistens gefüllt versandt werden, und es daher nothwendig ist, dass ihre Stöpsel sehr fest schliessen, so habe ich mich bei den angestellten Versuchen doch überzeugt, dass es in keinem Falle nöthig erscheint, einen spitzern Winkel als von 7° zu wählen, denn solche Stöpsel halten auch in den kleinsten Dimensionen völlig genügend fest; sind sie aber einigermaassen stärker, z. B. nur von $\frac{1}{2}$ Zoll, so muss man, wenn sie fest eingedrückt worden, den Kopf des Stöpsels schon irgendwo einklemmen, um die Lösung zu bewirken, wobei das Gefäss dann jedesmal in Gefahr schwebt, zu zerbrechen.

Bei Stöpseln von geringerem Winkel als 7° tritt auch noch der üble Umstand ein, dass sie gleich sehr tief einsinken, wenn man sie, um ihren Schluss zu vervollkommnen, nachschleifen will.

Der Kegel der Stöpsel der zweiten Abtheilung betrug dagegen 9, 10, 11 und 12°, bisweilen sogar noch mehr. Die ersteren liessen sich, matt geschliffen, noch nothdürftig fest-

stellen, letztere nicht mehr, und diese wirkten nur wie Deckel, die beim Neigen des Glases von selbst herausfielen. Die grösseren Winkel waren seltener und meistens nur dann angewandt, wenn der Stöpsel bedeutenden Durchmesser und nur geringe Höhe hatte.

Eine Beschreibung der Anfertigung der französischen Stöpsel habe ich nicht erlangen können. Es ist unbedingt nothwendig, dass man dazu ein Verfahren wählt, welches sie in sehr kurzer Zeit vollendet, damit die Glaswaaren durch grössern Zeitaufwand nicht erheblich vertheuert werden. Um diess zu erreichen, muss man sich eines groben Schleifmaterials, des Sandes, oder besser groben Schmirgels, bedienen, zu dessen Anwendung Schalen von harten Metallen, wie Kupfer, Messing, Gusseisen, wie sie bei dem Schleifen optischer Gläser üblich sind, mir nicht recht angemessen erscheinen. Denn betrachtet man dieselben nach gemachtem Gebrauche, so wird man sie nur dann matt und wenig angegriffen finden, wenn ein feines Schleifmittel eingetragen worden, sie werden aber rauh und voller Risse sein, wenn dasselbe grob gewesen. Die Härte der genannten Metalle gestattet nämlich nicht ein Eindringen des Schleifmittels in die Schalen, und eine Folge davon ist, dass sich ersteres beim Drehen der letzteren bewegt und sich sowohl an diesen, als an dem zu schleifenden Gegenstande reibt. Eine baldige Abnutzung und ein schnelles Unrichtigwerden der Schalen kann daher unter solchen Umständen nicht ausbleiben. Bei einigen hierüber angestellten Versuchen ging ich von der Ansicht aus, dass ein weicheres Metall, in welches das anzuwendende grobe Schleifmittel sich eindrücken kann, so dass dasselbe in der Schale festgehalten und nur auf dem zu schleifenden Gegenstande bewegt wird, einen bessern Effect gewähren müsse. Vorzugsweise schien mir Blei hierzu geeignet, und diess um so mehr, als dessen leichte Schmelzbarkeit das Giessen der Schalen (um diesen Ausdruck hier beizubehalten) ohne Schwierigkeit gestattet. Zu dem Ende wurde ein Kegel von Messing, 4—5 Zoll lang, unten ¼ Zoll dick, unter einem Winkel von 8° genau abgedreht, und solche Vorkehrung getroffen, dass derselbe in der Axe einer mit einem Boden versehenen messingenen Röhre von ungefähr 1½ Zoll innerem Durchmesser befestigt und auch beliebig herausgenommen werden konnte.

Der Zwischenraum wurde mit Blei ausgegossen, die dadurch erhaltene Röhre auf dem Dorne abgedreht und in 1—1½ Zoll grosse Stücke, senkrecht auf die Axe, getheilt. Diese liessen sich leicht in ein Futter der Drehbank concentrisch einsetzen und bildeten die Schalen für die Stöpsel von verschiedenen Dimensionen.

Um nun auch die kegelförmigen Schalen zum Ausschleifen des Halses der Flaschen zu erhalten, wurde mit einer jenen messingenen Dorne völlig entsprechenden halbrunden Reibahle ein Stück Messing in gleicher Länge conisch ausgerieben und in die Höhlung Blei gegossen. Der dadurch gebildete Kegel erhielt seine Befestigung ebenfalls in einem Futter der Drehbank, so dass er gut rund lief. Ohne das Innere jener Röhren oder das Aeussere dieses Kegels abzudrehen, wurde Behufs des Schleifens grober Schmirgel von möglichst gleichen Körnern (*superfine corn emery*), mit Wasser angefeuchtet, aufgetragen. Das Resultat entsprach in vollem Maasse der Erwartung, und es genügte sodann ein geringes Einreiben des Stöpsels in das Glas mit feinem Schmirgel, um einen sehr vollkommenen Schluss hervorzubringen, der allen oben angeführten Bedingungen entsprach.

In kurzer Zeit bildete sich auf den bleiernen Schalen durch den eingedrückten Schmirgel eine feste Rinde, die nicht leicht Eindrücke gestattete und selbst mit dem besten Drehstahle nicht abgedreht werden konnte. Es sind zwar nicht viele Stöpsel bei jenen Versuchen geschliffen, indessen glaube ich doch, dass auch bei fabrikmässigem Betriebe die bleiernen Schalen lange Zeit Dienste leisten werden. Sollten sie endlich abstumpfen, so hat ihr Umschmelzen keine Schwierigkeit, wobei überdiess der Schmirgel wiedergewonnen werden kann.

Wenn gleich die Stöpsel um so dichter und besser schliessen, je feiner sie geschliffen sind, so reichen doch die bleiernen Schalen und grober Schmirgel für das Gewöhnliche völlig aus; wünscht man sie aber feiner, so kann man mit anderen bleiernen, oder besser mit messingenen Schalen und feinem Schmirgel nachschleifen.

Die Kosten, welche die Anschaffung der erwähnten messingenen Formen zu den verschiedenen Grössen verursacht, sind nicht erheblich zu nennen, und befindet man sich in deren Be-

stin, so sind die bleiernen Schalen in beliebiger Menge leicht zu giessen. Erwägt man ferner, dass das Einschleifen guter Stöpsel nach dem angegebenen Verfahren jedenfalls schneller zu bewirken ist, als das Verfertigen kaum brauchbarer durch das Einreiben aus freier Hand, und dass zu ersterem auch nur eine geringe Einübung ausreicht, so dürfte zu hoffen sein, dass auch bei uns die Fabrication guter Glasstöpsel bald allgemein eingeführt werden wird. In neuester Zeit habe ich aus Niederlagen von Apothekergeräthen in Berlin zwar auch Glasgefässe mit gut eingeschliffenen Stöpseln gesehen, indessen glaube ich doch in der Annahme nicht zu irren, dass nur wenige Anstalten sich damit beschäftigen, denn selbst in den feinsten schlesischen und böhmischen Glaswaaren finden sich noch sehr unvollkommene, nach gewöhnlicher Art eingeriebene Stöpsel vor.

Zu mehrerer Bestätigung der Angabe, dass der Winkel von 8° für Glasgefässe, die zur Aufnahme von Flüssigkeiten bestimmt sind, der empfehlenswertheste sei, füge ich eine gutachtliche Aeusserung des Regierungs-Medicinalraths Dr. Kleemann bei, welchem ich ein Flacon mit eingeschliffenem Stöpsel von 8°, nach dem oben erwähnten Verfahren angefertigt, und ein französisches Glas mit einem Stöpsel von 6½° zur Prüfung und Beurtheilung vorgelegt habe.

Ob überhaupt hinreichender Grund vorhanden, für Gläser mit bedeutenderen Oeffnungen einen grössern Winkel zu wählen, wage ich nicht zu entscheiden, indessen möchte ich es bezweifeln; denn auch Stöpsel von jenem Winkel, 2 Zoll Durchmesser und geringer Höhe, erhalten, sofern sie richtig geschliffen sind, ihre gehörige Lage in der Oeffnung des Glases sehr leicht und setzen sich auch nie so fest, dass sie nicht stets ohne Schwierigkeit gelöst werden könnten. Entscheidet man sich aber für einen grössern Winkel, so dürfte es doch nicht rathsam sein, über den von 9° hinauszugehen, denn es scheint mir in allen Fällen tadelnswerth, wenn der Stöpsel so wenig Halt im Glase hat, dass er bei dessen Neigung herausfällt.

Eine andere häufige Anwendung finden Kegel von ähnlichem Winkel bei metallenen Hähnen und Krahnen zur Durchleitung von Luft, Gasen oder Flüssigkeiten. Zu letzterem Behufe werden sie oft sogar von bedeutender Grösse angefertigt. Nach den Bemerkungen, die ich darüber zu machen Gelegen-

heit gehabt habe, kommen nicht geringe Abweichungen in der Grösse dieses Winkels vor, und nicht selten habe ich Klagen darüber gehört, dass die Hähne nach kurzem Gebrauche sich in die Hülse senken, oder sich so sehr festsetzen, dass sie nur schwer oder gar nicht gedreht werden können, oder endlich, dass sie sich zu leicht lösen und nicht dicht halten. Der erst-erwähnte Fehler hat zur Ursache, dass der Winkel, welchen der Kegel des Hahns bildet, zu klein oder spitz ist, der zweite tritt dann ein, wenn dieser Winkel zu gross ist.

Es ist wohl nicht zu verkennen, dass die Hitze kochender Flüssigkeiten auf die Beweglichkeit der Hähne von grossem Einflusse ist, und um dem erstgedachten Fehler auszuweichen, wählen die Verfertiger einen grössern oder vielmehr zu grossen Winkel, indem sie an dem Hahne, um einen dichten Verschluss zu erzeugen, eine Vorrichtung anbringen, die denselben stets in die Hülse hineinzieht. Doch hierdurch wird ein solcher Hahn nur complicirter und theurer.

Ich halte mich überzeugt, dass, so wie zu gut fassenden und leicht zu lösenden Glasstöpseln der Winkel von 8° der ausschliesslich empfehlenswertheste ist, auch für metallene Hähne nur ein bestimmter Winkel existirt, der allen diessfälligen Anforderungen entspricht. Ob diess derselbe wie bei Glasstöpseln, oder ein anderer ist, habe ich festzustellen nicht genügende Gelegenheit gehabt, indessen erlaube ich mir, die Aufmerksamkeit Anderer auf diesen nicht unwichtigen Gegenstand zu richten.

Ist dieser Winkel ermittelt, so wird es aber ferner darauf ankommen, Reibahlen einzuführen, durch welche sich die Hülsen richtiger aufreiben lassen als mit den gewöhnlichen, welche in einer Stahlplatte mit schneidenden Kanten bestehen, an deren Seiten Holzstücke beim Gebrauche eingetrieben werden, um das Aufreiben einigermaassen möglich zu machen. Auch dürften die in einem der früheren Jahrgänge der *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen* mitgetheilten englischen viereckigen Reibahlen, deren flache Seiten mit Rinnen zur Aufnahme von passenden Hölzern versehen sind, dem Zwecke nicht genügend entsprechen, wie ich glaube, durch Theorie und Praxis nachweisen zu können.

Gutachtliche Aeusserung des Hrn. Regierungs-Medicinalraths Dr. Kleemann.

Der Hr. Regierungsrath v. Ehrenberg hat mir zwei Gläser mit eingeschliffenen Stöpseln zur Prüfung ihres Verschlusses und Abgabe einer gutachtlichen Aeusserung vorgelegt, und ich bemerke demgemäss Folgendes:

Der den Stöpsel des kleinen Glases bildende Kegel hat, auf die von dem Hrn. v. Ehrenberg beschriebene Art ermittelt, genau einen Winkel von 8°, einen mittlern Durchmesser von ½ Zoll und eben so viel in der Höhe, d. h. in soweit derselbe den Hals des Glases berührt. Dieser Stöpsel fasst, sowohl bei trocknem als feuchtem Zustande des Glashalses, selbst bei einem nur leisen Drucke sehr leicht und hält so fest, dass man nicht nur das gefüllte Glas daran aufheben, sondern auch schütteln kann, ohne seine Lösung dadurch herbeizuführen. Auch selbst mit grösserer Kraft eingedreht, setzt sich der Stöpsel nicht so fest an, dass er nicht stets mit Leichtigkeit gelöst werden könnte. Wenngleich derselbe verhältnissmässig nur kurz ist, so muss man bei seinem festen Anschlusse doch wiederholt von verschiedenen Seiten gegen denselben drücken, bevor er sich löst. Hiernach halte ich den Schluss dieses Stöpsels für so vorzüglich, dass ich mich nicht erinnern kann, einen gleich guten oder bessern schon irgendwo gefunden zu haben.

Der Kegel des zweiten Stöpsels, welcher sich auf einem andern Glase befindet, hat einen Winkel von 6½°, indem dessen Seiten um ziemlich gleiche Grössen zwischen 6 und 7° von dem gezeichneten Winkel abweichen, einen mittlern Durchmesser von 9/16 Zoll, und berührt den Flaschenhals in einer Länge von beinahe ⅞ Zoll. Derselbe ist etwas weniger fein geschliffen als der vorhin beschriebene. Dennoch fasst derselbe ebenfalls sehr leicht, vielleicht noch leichter als jener, und schliesst dennoch sehr fest und sicher, nur ist derselbe, wenn mit einiger Kraft eingedreht, auch wiederum nur unter Anwendung eines die Integrität des Gefässes bedrohenden Kraftaufwandes zu lösen.

Mit Rücksicht hierauf halte ich die ersteren Stöpsel zum Verschlusse solcher Gefässe vorzugsweise geeignet, deren Inhalt gegen Verflüchtigung oder gegen den Zutritt der atmo-

sphärischen Luft geschützt werden soll, wohin ich unter anderen die Aetherarten, die ätherischen Oele und die sämmtlichen Spirituosa, auch diejenigen Stoffe zähle, welche hygroskopisch sind.

LXVII.

Ueber Bleiweissbildung.

Von

C. HOCHSTETTER *).

1. Theorie der Bleiweissbildung.

Die sogenannte holländische Fabricationsmethode, kohlensaures Bleioxyd darzustellen, ist auf die Erscheinung gegründet, dass metallisches Blei in Berührung mit Essigdämpfen in Bleiweiss verwandelt wird.

Die Mittel, um nach diesem Princip Bleiweiss zu fabriciren, sind bekanntermaassen verschieden. In Holland und Belgien vorzugsweise wird das Blei in dünnen, spiralförmig gewundenen Blechen in thönerne Töpfe gesetzt, auf deren Boden sich Essig befindet und welche in gährenden Pferdemist eingegraben werden; in den meisten Fabriken Deutschlands werden Bleiblätter in hölzernen Kisten über Essig aufgehängt und letztere in geheizten Räumen bei bestimmten Temperaturen erhalten; auch haben einige Fabriken geheizte Kammern, in denen Bleifolien aufgehängt sind und deren Boden mit einer Schicht Lohe bedeckt ist, durch welche Essig langsam durchsickert. In allen diesen Fällen werden die Bleibleche von ihrer Oberfläche gegen innen allmählig mehr oder weniger vollständig in Bleiweiss verwandelt.

Dieses Rohproduct wird von dem Gehalte an essigsaurem Bleioxyd durch Auswaschen, von den metallischen unangegriffenen Bleitheilchen durch Schlämmen befreit und kommt dann erst als reines Bleiweiss in den Handel.

Eine andere Methode, ganz verschieden von der eben erwähnten, ist die sogenannte französische, die man Thénard

---

*) Die Versuche des ersten Theils dieser Arbeit sind im Laboratorio des Hrn. Dr. Marchand, die der übrigen Theile im Laboratorio des Hrn. Prof. Magnus angestellt worden.

verdankt, nach welcher bekanntlich aus einer Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd durch Kohlensäure Bleiweiss gefällt wird.

Ueber den chemischen Process, welcher die Bildung des Bleiweisses, das mittelst Essigdämpfen erzeugt wird, bedingt, war man lange Zeit im Dunkeln; man nahm an, dass die Wasserdämpfe den Sauerstoff zur Oxydation des Bleies, die Essigsäure Kohlensäure zur Bildung des kohlensauren Oxyds, oder auch, dass letztere beides zugleich hergebe; später wurde der sich aus dem Miste entwickelnden Kohlensäure, so wie den dem rohen Essig zugesetzten gährungsfähigen organischen Substanzen einiger Einfluss eingeräumt, ohne jedoch die wahre Rolle des Essigs zu erkennen.

Erst in neuester Zeit wurde über diesen Process Aufklärung gegeben: Liebig in seinem *Handwörterbuche der Chemie* beim Artikel *Bleiweiss*, Pelouze gleichzeitig in einem Mémoire an die Academie der Wissenschaften in Paris über Bleiverbindungen. (Journ. Bd. XXV. S. 486.)

Beide Gelehrte schlossen aus den Resultaten von Bleiweissfabriken, nämlich aus dem Umstande, dass die Menge Essig, welche bei der Fabrication im Grossen angewandt wird, bei weitem nicht hinreichend ist, die im gebildeten Bleiweisse sich vorfindende Menge Kohlensäure zu liefern, dass dem Essig eine ganz andere Rolle zugetheilt ist. Sie setzten auseinander, dass der Essig blos vermittelnd wirke, während die Kohlensäure in den Misthädern — Loogen — vom gährenden Miste und hauptsächlich auch von den dem Essig in grosser Menge zugesetzten organischen Substanzen geliefert werde, der Sauerstoff der Luft aber die Oxydation des Bleies bewirke.

Der Essig befördere die Oxydation des Bleies und bilde zugleich basisch-essigsaures Bleioxyd, welches sich von dem Metalle abhebe, wodurch die Berührung des letztern mit der Luft und den Essigdämpfen erneuert werde. Das basisch-essigsaure Bleioxyd aber werde durch die vorhandene Kohlensäure zersetzt, und zwar in Bleiweiss und neutrales essigsaures Bleioxyd.

Die Wirkung der Essigsäure sowohl als der ganze Process überhaupt ist demnach offenbar derselbe wie beim Fällen einer basisch-essigsauren Bleioxydauflösung mit Kohlensäure.

Ehe mir diese Erklärungen bekannt waren, hatte ich zur Erforschung und Aufklärung desselben Gegenstandes einige Versuche gemacht, deren Resultate ich um so weniger Anstand nehme, hier anzuführen, als ich glaube, dass durch diese die Theorie der Bleiweissbildung noch ergänzt werden kann, so richtig eine solche auch von obigen Chemikern gegeben wurde. So viel mir bekannt ist, sind auch keine unmittelbaren Versuche gemacht worden, die Ansicht zu bestätigen, dass es in der That der Sauerstoff der Luft ist, welcher das Blei oxydirt. Aus der Erfahrung im Grossen geht das letztere nicht hervor, da bekannt ist, dass bei Anwendung von Mistbädern der Luftzutritt so viel als möglich erschwert wird, und in einer in heftiger Gährung begriffenen Mistgrube müsste die Anwesenheit von freiem Sauerstoff sehr in Zweifel gezogen werden.

1) Blei, welches durch Eintröpfeln in Wasser sehr fein zertheilt war, wurde in einen unten und oben offenen, mit einem Roste aus Bleistäben versehenen Glascylinder gefüllt, dieser in ein cylindrisches Glasgefäss, auf dessen Boden sich verdünnter reiner Essig befand, eingehängt und 10 Tage lang in einer kohlensäurefreien Atmosphäre, welche in einem hölzernen Kasten, mit halb zerfallenem kaustischem Kalke gefüllt, erhalten wurde, sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit waren die den Essigdämpfen zunächst ausgesetzten Bleitheile mit weissen Ausblühungen bedeckt, welche sich in reinem Wasser fast ohne Trübung auflösten. Dieselbe Vorrichtung wurde in der gewöhnlichen Atmosphäre die gleiche Zeit sich überlassen, und dann die Ausblühungen untersucht, welche nun zum grössern Theile aus Bleiweiss, der auflösliche Theil aber aus neutralem essigsaurem Bleioxyd bestanden.

2) Ebenfalls feinst zertheiltes Blei wurde in einer Flasche mit sehr schwachem Essig angefeuchtet, in einem Wasserbade bei der Temperatur zwischen 30 und 40° C. erhalten und bei völlig abgehaltenem Luftzutritt Kohlensäure in die das Blei enthaltende Flasche, welche mittelst einer unter Wasser tauchenden Röhre abgesperrt war, geleitet. Bei 12 Stunden anhaltender Einwirkung blieben die Bleilamellen vollständig blank. Nach dieser Zeit wurde der atmosphärischen Luft Zutritt gestattet, und schon nach einer Stunde wurden die Bleilamellen matt,

nach 6 Stunden aber waren sie vollständig weiss, d. h. mit Bleiweiss überzogen.

Diese beiden Versuche waren so schlagend, dass weitere Versuche überflüssig schienen, die Hauptbedingungen der Bleiweissbildung nach holländischer Methode festzustellen, denn es geht aus ihnen unmittelbar hervor, dass die Essigsäure bei der Bildung von kohlensaurem Bleioxyd nur vermittelnd wirkt, dass es der Sauerstoff der Luft ist, der die Oxydation des Bleies bedingt, wie diess schon oben angegeben ist.

Das Bleiweiss, das auf diese Art erhalten wird, enthält in der Regel sehr bedeutende Mengen von essigsaurem Bleioxyd, welches es auch nach seiner Bereitungsmethode enthalten muss, da sich das bei Einwirkung der Essigdämpfe auf Bleiplatten gebildete basisch-essigsaure Oxyd in Bleiweiss und Bleizucker verwandelt hat. Diese Mengen im rohen Bleiweiss variiren sehr; die grösste mir bekannte Quantität ist 12 p. C. vom Gewicht des erzeugten kohlensauren Bleioxyds, es finden sich aber bei einigen Fabriken im rohen Bleiweiss nur 2 p. C. vor. In Bleiweiss, welches ich mir durch Nachahmung der holländischen Fabricationsmethode erzeugte, fanden sich ebenfalls nur 4,42 p. C. neutrales essigsaures Bleioxyd vor. Die Mengen von Bleizucker aber müssten der obigen Theorie nach bedeutender sein, als sie sich wirklich gewöhnlich im rohen Bleiweiss vorfinden. Erklärlich wäre dieser Umstand durch Liebig's Andeutung in seiner Erklärung über den Bleiweissbildungs-Process, dass der durch Zersetzung des basisch-essigsauren Bleioxyds entstandene Bleizucker Bleioxyd von dem Metalle aufnehme, wieder basisches essigsaures Bleioxyd bildend, in welchem Falle selbst sehr geringe Mengen Essig zur Fabrication hinreichend wären, — wenn einerseits nicht stets bedeutende Mengen von Essig vorhanden wären, welche offenbar zur Fabrication mitwirken, und dann müssten sich auch entsprechende Mengen essigsauren Salzes bilden, und wenn andrerseits der einmal gebildete Bleizucker unmittelbar mit der Metallschicht in Berührung wäre, also eine Aufnahme von Bleioxyd stattfinden könnte. Letzteres ist aber nicht der Fall, da die gebildeten Verbindungen fest sind, also nicht in jegliche Berührung mit einander kommen können, wodurch die erwähnte Zersetzung erklärt werden könnte. Es werden im Gegentheile Bleiweisstheilchen neben

Bleizuckertheilchen sich lagern, wie sie eben im Augenblicke entstanden sind, und diese Bleizuckertheilchen, wenn sie sich im rohen Bleiweiss nicht vorfinden, müssen daher auf eine von dem andern Processe ganz unabhängige Art zersetzt werden.

Wenn krystallisirter Bleizucker der Luft längere Zeit ausgesetzt war, löst er sich nie mehr vollständig in Wasser mit Hinterlassung von Bleiweiss; diese Zersetzung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwesenheit von wenig Kohlensäure; bei erhöhter Temperatur und in einer an Kohlensäure sehr reichen Atmosphäre muss diese weit besser vor sich gehen.

Die von mir hierüber angestellten Versuche haben diess auch vollständig bewiesen.

1) Eine bei 40° C. gesättigte Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd wurde bei der Temperatur von 30—40° mit gasförmiger Kohlensäure in Berührung gebracht, ohne den Zutritt der atmosphärischen Luft abzuhalten. Nach 24 Stunden war ein Theil des Wassers verdampft und die theilweise krystallisirte Lauge von einer weissen Haut bedeckt. Mit Wasser versetzt, blieb ein nicht unbedeutender Rückstand an Bleiweiss.

2) Trockne Bleizuckerkrystalle wurden ebenfalls bei einer Temperatur von 30—40° in eine Kohlensäure-Atmosphäre gebracht, nach 12 Stunden waren sie etwas verwittert und hinterliessen bei der Auflösung ebenfalls Bleiweiss.

In beiden Fällen ist Essigsäure als Dampf entwichen und dafür Kohlensäure aufgenommen worden.

Es geht daraus auf's Bestimmteste hervor, dass ein Theil des Bleiweisses der holländischen Fabriken das Zersetzungsproduct des Bleizuckers durch Kohlensäure und Wärme allein ist, und namentlich derjenigen Fabriken, welche in ihrem Rohproducte nur wenig essigsaures Bleioxyd haben.

Eine nothwendige Bedingung bei diesem Vorgange ist eine mit Wasserdampf vollständig gesättigte Atmosphäre, denn sobald diese nicht vorhanden, findet keine Kohlensäure-Aufnahme statt, obgleich das essigsaure Bleioxyd Essigsäure verloren hat; selbst trocknes basisch-essigsaures Bleioxyd bleibt ohne Anwesenheit von Feuchtigkeit in Berührung mit Kohlensäure völlig unverändert. Der Feuchtigkeitszustand der die Bleiplatten um-

gebenden Atmosphäre ist daher von grossem Einflusse auf den Process der Bleiweissbildung.

Die Erfahrung im Grossen stimmt hiermit vollkommen überein, indem die Menge von Bleizucker in dem rohen Bleiweiss, in Mistbädern erzeugt, weit geringer ist als in dem der Fabriken, welche das Blei in Essig enthaltenden Kisten in geheizten Räumen zersetzen, wo die Kohlensäure- und Wasserdampfentwickelung mit der der Essigsäure aufhört, wenn der Inhalt der Kisten trocken geworden ist, während in den Mistbädern Kohlensäure und Wasserdampf fortwährend thätig sind, also die Zersetzung des Bleizuckers nicht unterbrochen wird.

Wenn wir wissen, dass es Fabriken giebt, bei welchen die Bleiplatten vollständig in Bleiweiss verwandelt werden, ohne dass dieses besonders namhafte Mengen von essigsauren Salzen enthält, weshalb diese Sorte ohne weitere Behandlung in den Handel kommt, so ist es durch obige Versuche ausser Zweifel, dass mindestens ein Theil dieses Bleiweisses durch allmählige Zersetzung des neutralen essigsauren Bleioxyds entsteht.

Diese letztere Art der Bleiweissbildung ist den Fabricanten besonders zur Beachtung zu empfehlen, denn von dieser hängt eine grössere Ausbeute an Bleiweiss und überhaupt eine vortheilhaftere Fabrication ab. Es muss möglich sein, sämmtliches essigsaure Salz, welches das rohe Bleiweiss gewöhnlich enthält, bei lange genug fortgesetzter Einwirkung von feuchter Kohlensäure und Wärme zu zersetzen.

Fassen wir nun die angeführten Resultate zusammen, so finden wir, dass die Bleiweissbildung bei Anwendung von Essigdämpfen von drei Processen abhängig ist:

von der Bildung eines basisch-essigsauren Bleioxyds,
von der Zersetzung dieses durch Kohlensäure in Bleiweiss und neutrales essigsaures Bleioxyd, und endlich
von der Zersetzung des letztern durch Kohlensäure mit Wasserdämpfen, indem Essigsäure entweicht und sich ebenfalls Bleiweiss bildet.

Nachdem ich nun von der Bildung des Bleiweisses gesprochen habe, wende ich mich zu den Producten der Bleiweissbildung und deren Zusammensetzung.

2. Zusammensetzung der Bleiweisse.

Es wurde längst öfter beobachtet, dass das Bleiweiss der holländischen Fabriken stets weniger Kohlensäure enthält, als zur Zusammensetzung eines neutralen Salzes erforderlich ist; man sah daher dieses Bleiweiss theils kurzweg als basisch-kohlensaure Verbindung, theils als bestehend aus neutralem kohlensaurem mit sechstel-essigsaurem Bleioxyd (s. *Geiger's Handbuch der Pharm. 1833. Bd. I. S. 766)* an, bis Mulder einige im Handel vorkommende Bleiweisse untersuchte und fand, dass dieselben in verschiedenen Verhältnissen Bleioxydhydrat enthielten; zugleich wies derselbe nach, dass dieses Bleioxydhydrat in einer innigen Verbindung mit dem kohlensauren Oxyd existirt, allein ohne die Bildung dieses Hydrats erklärt zu haben. Für die Praxis musste es sehr wichtig sein, letztern Punct aufgeklärt zu wissen, da dem Gehalte an Hydrat die geringere Haltbarkeit der holländischen Bleiweisssorten in Farbe zugeschrieben wurde.

Da nun die Beimengung von Bleioxydhydrat nach Mulder's Untersuchungen in verschiedenen Sorten sehr differirte, so musste nothwendig irgend ein Umstand dieser Bildung mehr oder weniger günstig sein, und der Erforschung dieses widmete ich eine Reihe von Untersuchungen.

Diese begann mit den Analysen einiger im Handel vorkommenden Bleiweisssorten, indem ich zunächst Mulder's Ergebnisse bestätigt haben wollte, da von Liebig neuerdings die Existenz von Verbindungen, wie sie Mulder fand, bezweifelt wurde.

Die Resultate theile ich hier mit.

Der analytische Weg, den ich dabei einschlug, war ziemlich derselbe, den Mulder verfolgte, nachdem ich mich von der Abwesenheit fremder Substanzen überzeugt hatte, essigsaures Salz und Spuren von metallischem und schwefelsaurem Bleioxyd ausgenommen. Den Gehalt an essigsaurem Bleioxyd suchte ich zu bestimmen, indem eine Menge von 8—10 Gr. mit Kalkmilch im Ueberschusse gekocht wurde; die von dieser Mengung abfiltrirte, essigsaure und freie Kalkerde enthaltende Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure bis zur vollständigen Fällung der freien Kalkerde behandelt, zur Verjagung der Kohlensäure zur Trockne abgedampft und wieder aufgelöst; die Flüssigkeit, abgedampft, lieferte essigsauren Kalk, aus welchem die Menge der in dem Bleiweiss enthaltenen Essigsäure bestimmt wurde.

Mengen von Essigsäure, welche ich auf diese Art erhielt, ren bedeutend grösser als die, welche Mulder fand; ich trolirte mich daher, indem ich von denselben Bleiweissorten liche Quantitäten mit Schwefelsäure zersetzte, die überschüs- e Säure mit einem Ueberschusse von Barythydrat fällte und die hieraus abfiltrirte Flüssigkeit Kohlensäure bis zur voll- ndigen Fällung des freien Baryts gehen liess. Aus der kla- Flüssigkeit wurde essigsaurer Baryt durch Abdampfen ge- nnen. Die auf diese Art bestimmte Menge Essigsäure dif- rte wenig von der durch den ersten Versuch erhaltenen. den weiter unten näher zu bezeichnenden Sorten ist nach sen Analysen der Gehalt an Essigsäure durchschnittlich bei

I = 0,7%
II = 0,56%
III = 0,34%
IV = 0,52%.

Versucht man, die Bleiweisse durch Auswaschen mit Was- von dem essigsauren Salze zu befreien, so gelingt diess ne besondere Maassregeln nicht, durch Auswaschen mit ko- dem Wasser aber, wenn die Bleiweisse sehr fein durch schlämmen vertheilt waren, liess sich jede Spur von essig- ren Salzen entfernen. Ich machte daher von jeder Sorte rere Analysen, auch von ausgewaschenem Bleiweiss. Sämmtliche hier angeführte Analysen sind aus Durchschnitt mehrerer Analysen entnommen.

I. Kremserweiss (eine in Berlin sehr beliebte Sorte).

		Ausgewaschen.
Bleioxyd	83,77	83,97
Wasser	1,01	0,84
Kohlensäure	15,06	15,03
	99,84	99,84.

II. Gefälltes Bleiweiss aus Magdeburg.

		Ausgewaschen.
Bleioxyd	85,93	85,87
Wasser	2,01	2,14
Kohlensäure	11,89	11,77
	99,83	99,78.

III. Harzer Bleiweiss (Bereitungsart unbekannt).

		Ausgewaschen.
Bleioxyd	86,40	86,42
Wasser	2,13	2,23
Kohlensäure	11,53	11,51
	100,06	100,16.

IV. Kremserweiss.

		Ausgewaschen.
Bleioxyd	86,25	86,55
Wasser	2,21	2,21
Kohlensäure	11,37	11,27
	99,83	100,03.

V. Kohlensaures Bleioxyd, welches ich durch Nachahmung der holländischen Fabricationsmethode selbst erzeugte.

So wie dasselbe von der Bleiplatte abgesondert wurde:

		Ausgewaschen.
Bleioxyd	84,42	84,21
Wasser	1,36	1,01
Kohlensäure	14,45	14,73
	100,23	99,95.

Beim Auswaschen mit kochendem Wasser verlor dieses selbst erzeugte Bleiweiss blos 2,42 p. C. essigsaures Bleioxyd, wie schon oben erwähnt.

Alle diese Analysen zeigen, dass der Unterschied zwischen den Resultaten des essigsaures Bleioxyd enthaltenden und davon befreiten Bleiweisses so gering sind, dass sie sich innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler bewegen. Ich habe nicht, wie Mulder, die Bleiweissproben ihres bedeutenden Gehaltes an Essigsäure halber mit Kupferoxyd auf Art einer organischen Elementaranalyse geglüht, um von der ganzen gefundenen Menge Kohlensäure eine der gefundenen Essigsäure entsprechende Menge Kohlensäure in Abzug zu bringen. Ich fand diess von vorn herein für unnütz, als man ja überhaupt mit Bestimmtheit nicht wusste, in welcher Verbindung die Essigsäure mit dem Blei vorhanden ist, ob als neutrales, drittel- oder sechstel-essigsaures Bleioxyd, also auch nicht bestimmen konnte, welche Menge Bleioxyd auf die gefundene Menge Essigsäure in Abzug zu bringen ist.

Mulder nahm mit mehreren Anderen an, dass der Gehalt an Essigsäure von sechstel-essigsaurem Bleioxyd herrühre. Diese Annahme ist nicht richtig, denn einerseits müsste

die rohen Bleiweisse, wie wir oben gesehen haben, nur neutrales essigsaures Bleioxyd enthalten; wenn aber wirklich bei Mangel an Kohlensäure neben dem neutralen Salze eine Bildung von $\frac{1}{6}$ essigsaurem Bleioxyd stattgefunden hätte, so musste dieses letztere zersetzt werden, sobald es beim Auswaschen mit Auflösungen von neutralem essigsaurem Blei in Berührung kommt, ein Fall, der stets statthaben muss; andrerseits beweisen die obigen Analysen die Abwesenheit von $\frac{1}{6}$ essigsaurem Blei nicht nur vollständig, ja sie beweisen sogar, dass sich die Essigsäure in einem neutralen Salze im Bleiweiss vorfindet.

Ist nämlich das Salz im neutralen Zustande vorhanden, so kann in der That der Gehalt an diesem beim Glühen eines Bleiweisses die Resultate kaum ändern, denn Essigsäure $C_4H_6O_3$ zersetzt sich bekanntlich als essigsaures Bleioxyd beim Glühen in $CO_2 + C_3H_6O$; es bildet sich auf 1 At. Bleioxyd 1 At. Kohlensäure. Wäre aber das Salz als $\frac{1}{6}$ essigsaures Bleioxyd vorhanden, so müsste sich auf 5 At. Bleioxyd 1 At. Kohlensäure bilden, und die Differenzen in den Analysen zwischen essigsäurehaltigen und essigsäurefreien Bleiweissen müssten sehr bemerklich sein; das erstere müsste stets einen grössern Gehalt an Bleioxyd ausweisen.

Die Versuche zeigen nun ferner, dass keine der untersuchten Bleiweisssorten neutrales kohlensaures Bleioxyd ist, dass aber die fehlende Menge Kohlensäure durch Wasser ersetzt ist; I und V nähern sich dem neutralen Salze, sie enthalten wenig Hydrat; II, III und IV dagegen enthalten davon sehr bemerkenswerthe Quantitäten.

In Folgendem habe ich versucht, die Zusammensetzung der analysirten Bleiweisssorten nach Atomen zu bestimmen *).

I.		Gef.	At.	Ber.
	Bleioxyd	83,97	8	84,60
	Wasser	0,84	1	0,85
	Kohlensäure	15,03	7	14,55
		99,84		100,00.
II.		Gef.	At.	Ber.
	Bleioxyd	85,87	3	86,37
	Wasser	2,14	1	2,32
	Kohlensäure	11,77	2	11,31
		99,78		100,00.

*) Das Atomgew. des Bleies ist = 1300, das der Kohlensäure = 275 angenommen.

III.		Gef.	At.	Ber.
	Bleioxyd	86,42	3	86,37
	Wasser	2,23	1	2,32
	Kohlensäure	11,51	2	11,31
		100,16		100,00.

IV.		Gef.	At.	Ber.
	Bleioxyd	86,55	3	86,37
	Wasser	2,21	1	2,32
	Kohlensäure	11,27	2	11,31
		100,03		100,00.

V.		Gef.	At.	Ber.
	Bleioxyd	84,21	8	84,60
	Wasser	1,01	1	0,85
	Kohlensäure	14,63	7	14,55
		99,85		100,00.

Aus der atomistischen Zusammensetzung dieser Blei ergiebt sich unwiderlegbar, dass wirklich eine Verbindun Bleioxydcarbonat mit Bleioxydhydrat existirt, ferner, wie auch Mulder nachgewiesen hat, dass diese Verbindung i schiedenen Verhältnissen vorkommt und dass die meisten im del vorkommenden Sorten nicht neutrales kohlensaures Bl sind, Resultate, die geradezu denjenigen widersprechen, w Bischoff nach Untersuchung einer ziemlichen Anzah Bleiweissen des Handels vor einigen Jahren bekannt m wonach dieser Chemiker in den bearbeiteten Proben blos trales kohlensaures Bleioxyd fand.

Um so auffallender muss daher erscheinen, dass das g Bleiweiss No. II ebenfalls kein neutrales, sondern den a Sorten ähnlich zusammengesetztes kohlensaures Salz ist, rend diese Sorte Bleiweiss bisher unbedingt als neutrales lensaures Bleioxyd angenommen wurde.

Obgleich ich von der Bereitungsart der No. II seh nau unterrichtet war, so glaubte ich doch durch Untersu von gefälltem Bleiweiss, welches ich mir selbst bereitete, ses unerwartete Resultat bestätigen zu müssen. Zu d Zwecke fällte ich aus Bleiessig mittelst Kohlensäure so bis Lakmuspapier anfing, kaum geröthet zu werden. Bleiweiss, mit kaltem Wasser ausgewaschen, unter der

pumpe und zuletzt bei 100° C. getrocknet, fand ich also zusammengesetzt:

	Gef.	At.	Ber.
Bleioxyd	86,08	3	86,37
Kohlensäure	11,47	2	11,31
Wasser	2,57	1	2,32
	100,12		100,00.

Die analysirte Probe enthielt noch Essigsäure, weshalb eine Portion mit Wasser längere Zeit gekocht und auf dem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen wurde. Diese Probe zeigte folgende Zusammensetzung:

Bleioxyd	86,20
Kohlensäure	11,45
Wasser	2,44
	100,09.

Die Zusammensetzung blieb demnach dieselbe, und aus beiden Analysen geht hervor, dass auch dieses auf französische Methode bereitete Bleiweiss nicht das neutrale kohlensaure Salz ist, sondern ebenfalls eine Verbindung von Carbonat mit Hydrat, wie die Bleiweisssorte No. II; sie kann durch die Formel $2\dot{P}b\ddot{C} + \dot{P}b\dot{H}$ ausgedrückt werden.

Ich war weit entfernt, aus diesem Resultate zu schliessen, dass sämmtliches, durch Kohlensäure aus basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällte Bleiweiss so zusammengesetzt sei, wie ich oben angegeben, weshalb ich die Umstände zu erforschen suchte, welche die Bildung des basischen und neutralen Salzes bedingen.

Zu diesem Behufe suchte ich das gefällte, von Essigsäure vollständig befreite Bleiweiss, dessen Zusammensetzung $2\dot{P}b\ddot{C} + \dot{P}b\dot{H}$ war, in neutrales Salz zu verwandeln, indem ich hiervon eine Portion mit Wasser anrührte und in die Mischung 2 Stunden lang Kohlensäure strömen liess. Die Untersuchung des Bleiweisses nach dieser Behandlung zeigte, dass kaum Spuren von Kohlensäure aufgenommen waren, woraus ich schloss, dass der Zweck auf diesem Wege nicht zu erreichen sei. Setzte ich aber demselben in Wasser angerührten Bleiweiss einige Tropfen Essigsäure zu und leitete nun Kohlensäure in die Mischung, so war nach sehr kurzer Zeit die Probe in völlig neutrales kohlensaures Bleioxyd umgewandelt. Dasselbe Resultat wurde

erhalten, wenn in Bleiessig so lange Kohlensäure strömte, bis Lakmuspapier sich stark röthete. Dieselbe Zusammensetzung zeigt dasjenige kohlensaure Bleioxyd, welches sich bei Zersetzung von Bleizuckerkrystallen in kohlensäurehaltiger Luft bildet.

Nach Belieben kann man sich also die basische oder neutrale kohlensaure Verbindung darstellen, wenn für die erstere die Fällung mit Kohlensäure aus basisch-essigsaurem Bleioxyd nicht vollständig ausgeführt, für die letztere aber so lange Kohlensäure in die Auflösung geleitet wird, bis sie sauer ist und überhaupt durch Kohlensäure durchaus nichts mehr ausgefällt werden kann.

Es folgt hieraus, dass die neutrale kohlensaure Verbindung sich nur bei einem Ueberschusse von Kohlensäure und bei Anwesenheit eines neutralen essigsauren Bleioxyds bildet. Diese Erscheinung ist erklärlich, da man weiss, dass aus Auflösungen von neutralem essigsaurem Bleioxyd durch überschüssige Kohlensäure Bleiweiss bis zu einem gewissen Puncte gefällt werden kann, und zwar um so mehr, je verdünnter die Lösung ist; hierbei wird Essigsäure frei und das gefällte kohlensaure Bleioxyd ist stets neutrales Salz. In unserem Falle muss dasselbe erfolgen, wenn in Auflösung neutrales essigsaures und zugleich basisch-kohlensaures Bleioxyd vorhanden ist; denn bei fortwährender Einwirkung von Kohlensäure wird aus der Bleizuckerlösung neutrales Carbonat fallen, während Essigsäure frei wird. In dieser freien Säure kann aber das basische Carbonat nicht bestehen, das Bleioxydhydrat wird gelöst und bei Anwesenheit von Kohlensäure als neutrales kohlensaures Bleioxyd wieder gefällt werden.

3. *Ueber basisch-kohlensaures Bleioxyd.*

Ehe mir die Zusammensetzung des ohne Gegenwart von freier Essigsäure gefällten Bleiweisses bekannt war, hatte ich verschiedene Versuche gemacht, um aus den Analysen mehrerer auf verschiedene Methoden dargestellter Bleiweisse auf die der Bleioxydhydratbildung günstigsten Umstände schliessen zu können. So fand ich unter anderen bei Einwirkung von Kohlensäure auf Bleioxyd, welches mit Wasser angerührt war, Hydrat neben Carbonat gebildet; eben so enthielt das auf die Benson'sche Art dargestellte Bleiweiss Hydrat — dieses wird

nämlich erhalten, wenn Bleioxyd in Wasser mit Spuren von Essigsäure versetzt und in das Gemisch Kohlensäure geleitet wird —; das Product wird aber neutral, sobald so lange Kohlensäure zugeleitet wird, bis wieder etwas freie Essigsäure vorhanden ist.

In allen diesen angegebenen Fällen überstieg das Bleioxydhydrat nie das Verhältniss von 1 At. Hydrat auf 2 At. Carbonat. Ob diese Verbindung wirklich eine constante ist, oder ob die Kohlensäure in verschiedenen Verhältnissen durch Wasser substituirt werden kann, war noch wichtig, zu wissen; letzteres war nicht unwahrscheinlich, da Bonsdorf vor einigen Jahren ein kohlensaures Bleioxyd entdeckte, das er = $\dot{Pb}\ddot{C} + \dot{Pb}\dot{H}$ zusammengesetzt fand.

Diess zu ermitteln, operirte ich folgendermaassen:

1) Ich bereitete eine Auflösung von $Pb_3\bar{A}$ und leitete so lange Kohlensäure durch, bis eine zur Analyse hinreichende Menge Bleiweiss gefällt war, filtrirte diese ab und fällte wieder eine neue Portion u. s. f., bis die Lösung neutral war. Ich erhielt so fünf Portionen, welche bei verschiedenem Gehalte der Auflösung an Bleioxyd gefällt waren, sämmtliche Proben aber fanden sich gleich zusammengesetzt als $2\dot{Pb}\ddot{C} + \dot{Pb}\dot{H}$.

2) Eine Auflösung von $\dot{Pb}_3A$ wurde mit neutralem kohlensaurem Natron gefällt und vom Fällungsmittel ein höchst unbedeutender Ueberschuss zugesetzt.

Das auf diese Art gebildete kohlensaure Bleioxyd fand sich durchaus dem vorigen gleich zusammengesetzt. Eigentlich hätte sich $\dot{Pb}\ddot{C} + 2\dot{Pb}\dot{H}$ bilden müssen, wenn eine feste Verbindung dieser Art existirte. Der Ueberschuss an kohlensaurem Alkali zersetzte aber hier offenbar das entstandene Bleioxyd, indem es Kohlensäure an letzteres abgab und kaustisch wurde, ein Theil des gefällten freien Bleioxyds in kohlensaures Salz verwandelt und ein anderer Theil vom kaustischen Natron aufgelöst wurde. Die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wies diese Zersetzung auch vollkommen nach. In diesem Falle waren alle Umstände für die Bildung eines basischen Carbonats in anderer Zusammensetzung gegeben, und dennoch bildete sich nur das Salz $2\dot{Pb}\ddot{C} + \dot{Pb}\dot{H}$, woraus hervorzugehen scheint, dass diess die einzige

basisch-kohlensaure Verbindung des Bleioxyds ist, wenigstens konnte auf den angegebenen Wegen nie eine andere Verbindung erhalten werden.

Es ist also mittelst dieser Versuche die Existenz einer constanten Verbindung nachgewiesen, welche aus 2 At. kohlensaurem Bleioxyd mit 1 At. Bleioxydhydrat besteht. Diese Verbindung bildet sich weit leichter und häufiger als die neutrale. Sie bildet sich in allen den Fällen, wo sich eine Mitwirkung von Essigsäure kohlensaures Salz bilden kann; ferner fällt diese Verbindung stets aus basisch-essigsaurem Bleioxyd, das Fällungsmittel sei Kohlensäure oder neutrales kohlensaures Alkali.

Die neutrale Verbindung ($\dot{Pb}\ddot{C}$) bildet sich dagegen nur aus neutralem oder saurem essigsaurem Bleioxyd, durch Fällen mit Kohlensäure oder einem neutralen kohlensauren Alkali.

Sämmtliche Verbindungsstufen, welche **Mulder** und ich in den käuflichen Bleiweisssorten gefunden haben, wie $3\dot{Pb}\ddot{C} + \dot{Pb}\dot{H}$, $2\frac{1}{2}\dot{Pb}\ddot{C} + \dot{Pb}\dot{H}$, $7\dot{Pb}\ddot{C} + \dot{Pb}\dot{H}$, und deren es wohl noch viele giebt, wird Niemand für constante Verbindungen nach dem Vorhergehenden halten wollen; es ist bestimmt anzunehmen, dass diese Bleiweisse Gemische aus $\dot{Pb}\ddot{C}$ mit $2\dot{Pb}\ddot{C} + \dot{Pb}\dot{H}$ sind.

Die letztere Verbindung wird in den holländischen Bleiweisssorten am häufigsten entstehen, weil, wie oben gezeigt, aus basisch-essigsaurem Bleioxyd nur diese Verbindung entstehen kann; die neutrale Verbindung wird sich in dem Falle finden, wenn, wie oben gezeigt, sich Bleiweiss auch durch Zersetzung von Bleizucker gebildet hat, und es wird sich eine Sorte Bleiweiss um so mehr der neutralen Verbindung nähern, je vollständiger der Bleizucker, welcher sich zu Anfang des Bleiweissbildungs-Processes bildete, sich durch Kohlensäure zersetzt haben wird.

4. *Ueber die deckenden Eigenschaften des Bleiweisses.*

Obgleich aus diesen Versuchen zur Genüge hervorgeht, dass sowohl das gefällte als mit Essigdämpfen dargestellte

iweiss genau auf dieselbe Weise entsteht und dieselbe chemie Zusammensetzung hat, so macht der Consument des Bleiisses doch einen Unterschied in diesen beiden Sorten. Er zieht der Regel das mittelst Essigdämpfen dargestellte, das sogeante amorphe, vor, weil das gefällte bei weitem die Deckaft nicht besitzen soll als das andere Bleiweiss, obgleich das te weit haltbarer in der Farbe sein soll.

Diese geringere Deckkraft des gefällten Bleiweisses wurde nem Aggregationszustande zugeschrieben, weil man gefunden ben will, dass die kleinsten Theilchen krystallinisch seien. ndere behaupteten, die grössere Deckkraft nehme mit dem ssern Gehalte an Hydrat zu.

Ich wage nicht, zu entscheiden, welche Ansicht die richere ist; die erstere aber anlangend, hat Dr. Marchand f verschiedene Methoden dargestellte Bleiweisse von verschiedener Zusammensetzung unter dem Mikroskope bei 800facher Vergrösserung mit mir beobachtet und die kleinsten heile gemessen. Mit Wasser gemischt, erschienen die kleinn Theile als stets abgerundete, kreisrunde oder ovale Körner n verschiedener Grösse, alle waren durchsichtig, mit einem hattigen Rande.

Es schien, als ob die Körner der gefällten Bleiweisse grösr und durchsichtiger seien als die der anderen Sorten, allein Abweichungen waren so höchst unbedeutend, dass darin n wesentlicher Unterschied im Aggregationszustande der sten Theilchen gesucht werden kann. Von krystallinischem füge zeigte sich bei keiner Sorte auch nur eine Spur.

Die Grösse der Körner, mit dem Mikrometer gemessen, vate zwischen 0,000004 — 0,000033 eines Pariser Zolls, die sten hatten die Grösse von 0,00001 Par. Zoll.

Der Aggregationszustand scheint also keinen wesentlichen nfluss auf die deckende Kraft auszuüben; ist es aber der Geit an Hydrat, so ist es nach meinen Erfahrungen leicht, auch rch Fällen Bleiweiss darzustellen, welches dieses enthält.

LXVIII.

Ueber ein leicht schmelzbares flussbeförderndes Hornblendegestein aus der Gegend von Grossdorfhain unweit Tharand.

Von

W. A. LAMPADIUS *).

In einer der bergacademischen Conferenzen zeigte Hr. Prof. Gätzschmann ein Hornblendegestein, welches sich durch Leichtschmelzbarkeit auszeichne, vor. Diese Eigenschaft gab mir Veranlassung, eine hüttenmännisch-chemische Prüfung desselben, besonders in der Hinsicht: ob man sich dieses Fossils vielleicht als Flussmittel bei metallurgischen Processen bedienen könne? zu unternehmen. Die von mir deshalb angestellten, in Folgendem mitgetheilten Versuche bestätigten diese Vermuthung.

Vor deren Beschreibung theile ich zuvörderst die nöthigen, mir durch die Gefälligkeit des Hrn. Prof. Gätzschmann schriftlich zugekommenen mineralogischen Nachweisungen, dieses Fossil betreffend, mit:

„Schon vor ungefähr 40 Jahren wurde bei dem Dorfe Grossdorfhain, 1 Stunde südöstlich von Grillenburg bei Tharand gelegen, in der Nähe des linken Weisseritzufers, von dortigen Einwohnern ein Schacht zur Aufsuchung von Kalkstein abgesunken. Mit diesem Schachte kam man bei etwa 18 Ellen Teufe auf ein, angeblich 10 Ellen mächtiges Lager von einem schwarzgrauen, äusserst festen Gestein. Als man zu dessen Prüfung Bruchstücke in ein gewöhnliches Feuer **) legte, so fand sich, dass dasselbe zwar kein Kalkstein, wohl aber ein

---

*) Der verewigte Verf. übergab der Redaction nachstehende Arbeit, wahrscheinlich eine der letzten Früchte seiner Thätigkeit, wenige Monate vor seinem am 18. April d. J. erfolgten Hinscheiden. Er selbst bezeichnete sie als einen „Beitrag zu den Methoden, Zuschlagfossilien chemisch und hüttenmännisch zu prüfen.“ Indem wir dieselbe mittheilen, nehmen wir von einem vieljährigen, treuen Mitarbeiter an diesem Journale schmerzlich Abschied. Ehre seinem Andenken!

D. Red.

**) Die Art der Feuerung ist nicht angegeben, dürfte aber wahrscheinlich das Feuer einer gewöhnlichen Eisenschmiede gewesen sein.

L.

äusserst leichtflüssiges Mineral sei. Man bot dasselbe daher einer einige Stunden von Dorfhain liegenden Glashütte an; weil indeß diese nur das Fuhrlohn zu vergüten geneigt war, so wurde der Bau eingestellt und der Schacht verschüttet."

„Bei einer im innestehenden Jahre in anderer Absicht unternommenen geognostischen Untersuchung dieser Gegend wurde die Aufmerksamkeit wieder auf jene frühere Unternehmung gelenkt. Von der auf die Halde gestürzten Masse war zwar eine ziemliche Menge zur Wegebesserung abgeführt worden, der Rest zeigte jedoch, obschon allen Angriffen der Witterung blossgelegt, nicht die geringste Spur von Verwitterung. Dagegen fand sich bei weiterer Nachforschung dasselbe Gestein am linken Weisseritzgehänge in 150 Lachter Entfernung östlich von dem alten Schachte, eben so weit nördlich, thalabwärts von der Steinmühle, 80 Fuss über dem Flussbett, zu Tage ausstehend mit 5—6 Fuss Mächtigkeit, einem Streichen in St. 6 und 40 Grad Fallen in Nord, hier jedoch nicht nur mit einer von der Verwitterung herrührenden Zerklüftung, sondern auch in etwas anderer natürlicher Beschaffenheit."

„Das Gestein von der Halde stellt sich, nach der Untersuchung des Hrn. Prof. Naumann sen., als ein sich dem Hornblendeschiefer sehr nähernder *Diorit* dar, dem Ansehen nach aus viel *Hornblende*, wenig *Feldspath* und mehr *Glimmer* bestehend. Die Stücken von der Halde sind von *dunkel stahlgrauer Farbe* (dem Magneteisenstein sehr ähnlich), *höchst feinkörnig*, auf dem Bruche *feinsplitterig*. Das Fossil *braust mit Salzsäure* ein wenig auf, dürfte sonach etwas kohlensauren Kalk, als dem Hornblendegestein sehr eigen, enthalten. Auf den Magnet wirkt es nicht ein. Das spec. Gew. desselben = 3,08."

„Die Härte ist bei einem so gemengten Fossil schwer zu ermitteln; es *ritzt den Apatit*, an manchen Stellen auch den *Feldspath*, dürfte daher auch vielleicht Quarz als Gemengtheil enthalten."

„Die in Vorstehendem angedeuteten Gemengtheile des Gesteines sind so fein zertheilt verbunden, dass sie durch das unbewaffnete Auge schwer zu unterscheiden sind. Durch die Loupe, so wie unter dem Mikroskope, liessen sich jedoch hie und da einzelne, immer noch klein erscheinende Quarz-, Feldspath- und Glimmertheilchen erkennen. Vor dem Löthrohre zeigte sich das in Untersuchung genommene Fossil unter einl-

gem *Aufbrausen leicht schmelzbar* und färbte, wenn ein Splitter desselben innerhalb der blauen Flamme geschmolzen wurde, die äussere Flamme ziemlich stark *röthlich-gelb*, welche Färbung einen Gehalt von *Natron* andeutete. Die geschmolzene Probe war von schwarzgrauer Farbe, äusserlich glasig, im Innern, durch die Loupe betrachtet, blätterig und voller kleiner Bläschen. Vor dem Löthrohre mit Sauerstoffgas schmolz ein Stückchen des Fossils augenblicklich unter Ausströmung eines röthlich-gelben Lichtes und mässigem Aufbrausen zu einer völlig homogenen Glasperle ein.

Betriebsproben mit dem Hornblendegestein.

Diese Proben, durch welche vorzüglich der Werth des Gesteines als Flussmittel bei metallurgischen Schmelzprocessen näher bestimmt werden sollte, wurden in dem grossen Windofen des bergacademischen Laboratoriums, dessen ich oft in meinen Schriften (z. B. der *Anleit. zur sichern Probirung der Eisenerze* in Erdm. Journ. f. techn. u. ök. Ch. B. III. S. 233) erwähnt habe, unternommen. Es wurden dabei den Probirtiegeln mit Kupferbeschickung nur die ersten zwei Feuergrade, wie sie zum Gelingen der Blei- und Kupferproben erforderlich sind, gegeben, und zwar wurden sie eine Stunde lang, dem ersten und eine halbe Stunde lang dem zweiten Grade ausgesetzt. Die Eisenproben erhielten überdiess die Feuergrade 3 und 4. Ich übergab nun folgende Proben, theils mit dem Gestein für sich, theils mit demselben als Zuschlag, in feuerbeständigen Thon- und mit Kohle ausgefütterten Tiegeln dem Feuer.

No. 1. Einige Bruchstücke des Fossils, zusammen 200 Gran wiegend, in dem Thontiegel.

No. 2. Desgleichen in dem mit Kohlentraganthpaste ausgefütterten Tiegel.

No. 3. 200 Gran derber gepulverter Magneteisenstein in dem Thontiegel. (Er gab, genau probirt, 62,5 Roheisen.)

No. 4. Desgl. in dem Kohlentiegel.

No. 5. Gaargerösteter Freiberger Kupferstein von 27 p.C. Kupfergehalt, 200 Gran, in dem Thontiegel.

No. 6. Desgleichen in dem Kohlentiegel.

No. 7. 180 Gran gepulverter Magneteisenstein mit 20 Gran Pulver des Hornblendegesteines.

No. 8. Desgl. 160 Gr. mit 40 Gr. = 10 p.C. des gepulverten Gesteines; beide in Thontiegeln.

No. 9 u. 10. Die Beschickungen No. 7 und 8 mit Leinöl zu einer Paste gemacht, in Kohlentiegeln.

No. 11. 180 Gr. gerösteter Kupferstein und 20 Gr. Hornblendegestein.

No. 12. 160 Gr. desselben Kupfersteines mit 40 Gr. Gestein; beide in Thontiegeln.

No. 13 u. 14. Die Beschickungen 11 und 12 mit Leinöl in Kohlentiegeln.

Man ersieht aus den Beschickungen No. 3—14, wie ich das Schmelzverhalten des Magneteisensteines und des gerösteten Kupfersteines sowohl für sich als mit abweichenden Procenten von Zuschlag des Hornblendegesteines in der Schmelzhitze allein und bei dem desoxydirenden Schmelzen zu erforschen beabsichtigte.

Nach Beendigung der Schmelzversuche zeigte sich der Inhalt der Tiegel folgendermaassen:

No. 1. *Völlig* mit etwas concaver Oberfläche zu einem grauschwarzen, in der Masse undurchsichtigen Glase *geschmolzen;* dünne Splitter des Glases waren dunkelbraun und durchsichtig. Der Bruch des Glases war nicht muschelig, sondern rauhen eckig, hie und da sah man blätterig krystallinische Gruppen. Bläschen in demselben waren nur durch Vergrösserungsgläser wahrnehmbar.

No. 2. Ein ebenfalls völlig geschmolzenes Glas von ähnlicher Beschaffenheit wie No. 1. Kleine Bruchstücke wurden stark vom Magnete gezogen, und auf der Oberfläche, wo das Fossil mit der Kohlenmasse des Tiegels in Berührung gewesen war, sah man mit dem bewaffneten Auge kleine Eisenkörner.

No. 3. Wenig gesinterte Masse; wog 197 Gr. und hatte mithin 1,5 p.C. Gewichtsverlust, wahrscheinlich von entwichenem adhärirenden Wasser, erlitten.

No. 4. Etwas stärker gesintert und nur noch 189,5 Gr. wiegend; hatte daher 5,25 p.C., d.i. 1,5 (s. N. 3) Wasser und 3,75 Sauerstoff durch Berührung mit der Kohle verloren.

No. 5. Schwarzgraue, stark gesinterte, hie und da mit me-

tallischem Kupfer durchzogene Masse. Ihr Gewicht war wegen des Anhängens derselben am Tiegel nicht zu bestimmen *).

No. 6. Halb grossblasig geschmolzen und auf der untern Oberfläche mit einer starken Kupferhaut von unreinem Ansehen überzogen. Der Gewichtsverlust war 14,7 Gr. oder 7,35 p. C.

No. 7. Eine ziemlich geschmolzene, jedoch noch unganze Masse mit höckeriger Oberfläche.

No. 8. Völlig mit concaver Oberfläche geschmolzene, auf dem Bruche dicht, mit Annäherung zum Glasigen erscheinende Schlacke.

No. 9. Wie No. 7, jedoch voll kleiner Eisenkörner.

No. 10. Zwei grosse Roheisenkörner von 96,15 Gr. = 60 p. C. Gewicht. Die darüber liegende Schlacke war zwar nicht glasig, aber völlig gut geschmolzen und ohne Eisenkörner.

No. 11. Grauschwarze, halb verglaste, jedoch noch etwas unganze poröse Schlacke, mit Kupferstreifen und kleinen Kupferkörnern durchzogen.

No. 12. Gleichförmig geschmolzene, halb glasige grauschwarze Schlacke; hatte ein Kupferkorn von 8 Gran Gewicht = 5 p. C. abgesetzt.

No. 13. Ziemlich geflossene, jedoch noch etwas poröse Schlacke, welche ein Schwarzkupferkorn von 30,5 p. C. Gewicht abgesetzt hatte.

No. 14. Gut geflossene, dicht glasige homogene Schlacke mit einem Schwarzkupferkorn von 73,60 = 46 p. C. Gewicht. 46 Gr. dieses Schwarzkupfers gaben 35,75 Gaarkupfer, und es war daher das Ausbringen bei dieser Probe um 1,25 in Vergleichung mit der gewöhnlichen Kupfersteinprobe durch schwarzen Fluss zurückgeblieben.

Resultate vorstehender Betriebsproben.

a) Das Hornblendegestein von der Halde bei Grossdorfhain wird sich als ausgezeichnetes Flussmittel bei der Verschmelzung von Eisensteinen über Hohöfen anwenden lassen. Es wird vorzüglich bei dem Verschmelzen erdenarmer Magnet-

*) Da das Kupfer hier ohne die desoxydirende Kohle austrat, so musste der geröstete Kupferstein etwas freies metallisches Kupfer enthalten haben.

id Rotheisensteine, welche eine gute, das Eisen umhüllende
hlacke erfordern, vortheilhaft wirken, aber auch anderen er-
nreicheren Eisensteinen gleich dem Zuschlage von Basalt,
anit u. dgl. gute Dienste leisten. Es empfiehlt sich zu die-
n Processen um so mehr, als es selbst (s. weiter unten) eisen-
ltig ist. Bei allen solchen Beschickungen würden 6—10 p.C.
sselben als Zuschlag ausreichen.

b) Bei der Verschmelzung von Schwarzkupfer-Beschik-
ung, und höchst wahrscheinlich auch bei der Kupfersteinarbeit,
ird es da, wo es an guten Saigerschlacken zum Zuschlage
hlt, einen guten Schmelzgang bewirken. So würde sich z. B.
ne Beschickung auf den Freiberger Hütten zur Schwarzkupfer-
beit aus

70 gaar geröstetem Kupferstein,
20 desgleichen Kupferblech von der Schwarzkupfer-
arbeit und
bis 10 Hornblendegestein
hr gut verschmelzen lassen.

c) Dass sich dieses Gestein auch sonst als flussbeför-
rnder Zuschlag werde verwenden lassen, geht schon aus der
ingangs mitgetheilten Erfahrung auf Glashütten, so wie aus
ssen Verhalten vor dem Löthrohre und im mittleren Wind-
enfeuer hervor.

Bestandtheile des Hornblendegesteines.

Um die Leichtschmelzbarkeit des Fossils zu erklären, un-
rnahm ich noch schliesslich eine Analyse desselben und fand
100 Gewichtstheilen:

Kieselerde	48,41
Thonerde	18,20
Kalkerde	12,10
Talkerde	2,00
Natron	6,01
Eisenoxydul	8,28
Kohlensäure	2,31
Flusssäure	1,50
Spur v. Mangan	98,81
	1,19 Verlust, wahrschein-lich von Wasser.

Da eine stöchiometrische Berechnung vorstehender Bestand-

theile bei einem so innig gemengten Fossil unthunlich ist, indem man die quantitativen Verhältnisse, in welchen Glimmer, Feldspath und Hornblende gemengt sind, nicht kennt, so kann hier nur bemerkt werden, dass 5,75 flusssaures Natron (Fluornatrin) nebst 2,65 Natronsilicat, 18,82 Kalksilicat, 3,54 Talksilicat und 12,02 Eisenoxydulsilicat, im Schmelzfeuer sich bildend, die Leichtflüssigkeit des Fossils hervorbringen, und dass, da in dem Fossil kein Kali sich findet, dessen Feldspath Natronfeldspath = Albit sein muss.

Ich schliesse diesen Aufsatz mit dem Vorschlage, dass die von Grossdorfhain nicht sehr entfernten Eisenwerke, Schmiedeberg und Giesshübel, so wie die Freiberger Schmelzhütten, das untersuchte Gestein als Zuschlagmittel weiter im Grossen prüfen mögen. Vorzüglich würde es bei dieser Prüfung auf die Bestimmung der ökonomischen Verhältnisse ankommen.

LXIX.

Notiz über die Silbererze von Chili und die Behandlung derselben, und über die Miñen von natürlichem Silberamalgam zu Arqueros in Chili; Beschreibung einer neuen Mineralgattung und deren Behandlung nach amerikanischer Weise.

Von

DOMEYKO.

(Compt. rend. Avril 1842. p. 560.)

Herr Domeyko, früher Zögling der *école des mines*, jetzt Professor in dem *Collège* von Coquimbo, hat der Par. Academie bereits eine Arbeit über die Kupferminen von Chili vorgelegt; heute beschliesst er die Untersuchungen über die Provinz Coquimbo, indem er uns die geognostische Lage der Silberminen, ihre Natur, ihren Reichthum, wie auch die verschiedenen Behandlungsweisen mittheilt, denen man das Erz unterwirft. Diese Arbeit begreift ausserdem die Beschreibung eines natürlichen Silberamalgams, das durch seine Zusammensetzung von dem gewöhnlichen Amalgam abweicht und eine neue Mineralgattung bildet, die um so interessanter ist, da sie die Haupt-

grundlage des so einträglichen Berghaues von Arqueros bildet. Um eine vollständige Uebersicht von Herrn Domeyko's Untersuchungen zu geben, wollen wir den Gang des Verfassers verfolgen.

Die verschiedenen Minen von Chili bilden eine enge Zone, die sich der Küste parallel in einer Ausdehnung von mehr als 150 Lieues von Norden nach Süden erstreckt, und zwar von den Umgebungen von St. Jago an bis über Copiapo hinaus. Die reichsten Minen sind zwischen letzterer Stadt und dem Thale Coquimbo. Dieses im Verhältniss zu seiner Länge sehr schmale Band begrenzt allenthalben den Abhang der Anden; in der Kette selbst kennt man dagegen nur einige Goldäderchen ohne Fortsetzung, und der Bergbau beginnt erst 10 bis 12 Lieues von der Küste, wo sich der Boden schon zu einer gewissen Höhe erhebt. Diese von geographischem Gesichtspuncte aus merkwürdige Vertheilung der metallischen Lagerstätten von Chili ist es noch mehr für den Geognosten; sie bezeichnet fast genau die Trennung der Gesteine und bestätigt das, was alle in Europa angestellten Beobachtungen uns gelehrt haben, dass die Erze da in Ueberfluss vorkommen, wo die Verbindungslinie verschiedener krystallisirter Gesteine ist, oder wo diese Gesteine mit den Meeresbildungen zusammenstossen; im Uebrigen steht die Natur der Erze in genauer Verbindung mit der der Gesteine.

Der dichte Kalkstein, welcher der Kreideformation angehört, bildet einen bemerkenswerthen geognostischen Horizont für verschiedene Minen in Chili. Dieser Kalkstein, der sich gewöhnlich auf der halben Höhe der Cordilleren zeigt, bildet einen der Küste parallelen Streifen. Die Schichten dieses Kalksteines, die sehr scharf umgrenzt sind, zeigen ein doppeltes Fallen; sie fallen zunächst gegen Osten, da sie sich an Granit- und Syenitmassen im unteren Chili anlehnen; darnach erheben sie sich wieder gegen den Granit, der die Axe der Kette bildet; dieser Kalkstreifen, der ungefähr 10 oder 12 Lieues von der Küste liegt, begrenzt die Linie der Silberminen, welche fast ganz genau auf der Scheide der Kalk- und Granitfelsen liegen. Geht man daher von Coquimbo aus nordwärts, so trifft man in dieser Lage nach einander zuerst die Silberminen von Arqueros, die von Tunas, von Agua, Amarga und Carisa, die zu

dem District des hohen Huasco gehören, weiter nördlich die Minen von Chanaveillo Ladrillos, endlich die aus den Umgebungen von Copiapo. Diese Linie von mehr als 100 Lieues Länge scheidet beinahe genau die anderen metallischen Lagerstätten dieses Theiles von Südamerika; gegen Westen sind die Kupferminen, gegen Osten die Bleigruben und die Bergwerke auf Schwefel- und Arsenikverbindungen, welche alle Silber führen, aber kein einziges eigentliches Silberlager.

Die beiden letzteren Classen von Minen sind auch den Gesetze unterworfen, dass in ihnen die verschiedenen Felsen zusammentreffen; die Kupferminen, die an dem krystallinischen Gestein der Küste eingeschlossen sind, bilden einen zweiten Streifen, welcher dem der Silberminen parallel ist; er zeichnet sich aus durch einen Ueberfluss an Dioriten, und ohne Ausnahme an den Scheiden dieser Hornblende-Gesteine, oft in Gestalt umhüllender Kappen, finden sich die Kupferadern. — Der Bleiglanz und die verschiedenen silberhaltigen Erze der Cordilleren, welche den östlichen Streifen bilden, befinden sich in dem höheren Gebiet; sie liegen längs der zweiten Berührungslinie des Kalksteines und der porphyrischen Gesteine; in dieser Lage finden sich denn die Minen von Los Porotos, Rinconada, Cerro Blanco und beinahe alle Bleigruben des Departements von Hoch Huasco und Copiapo.

Auch die Goldminen entziehen sich nicht dieser symmetrischen Vertheilung, nur bilden diese letzteren Erze, die den Graniten eigenthümlich sind, zwei Reihen von Lagerstätten, deren eine östlich, die andere westlich von den Silberminen liegt; sie bilden ebenfalls Streifen, die der Küste parallel laufen, und stellen entfernt die Saalbänder der Silberadern vor; die westlichen Goldminen sind in den Küstengraniten eingeschlossen, die östlichen in den Graniten der Cordilleren; diese stets sehr unregelmässigen Adern sind von einem Quarzgange begleitet.

Die Silberminen von Arqueros, welche speciell den Gegenstand der einen von Herrn Domeyko's Abhandlungen bilden, wurden 1825 von einem Maulthiertreiber entdeckt, der Holz im Gebirge fällen wollte; er fand zufällig Geschiebeblöcke von Silber; bei der ersten Nachricht von dieser Entdeckung begaben sich Bergleute haufenweise nach dem bezeichneten Orte und sammelten auf der Oberfläche für mehr als 10000 Pias-

ter Geschichte; bald darauf entdeckte man die Lagerstätte selbst, deren Reichthum der ersten Hoffnung vollständig entsprach, und von da ab bis 1840 hat sie jährlich ungefähr 30000 Mark Silber (3 Millionen Franken) geliefert. Die Minen werden auf 2 Adern gebaut, welche von Südost nach Nordwest laufen und mit einem geringen Fallen nach Südwest fast vertical niedergehen. Der Gang dieser Adern ist sehr regelmässig, nur ihre Breite ist nicht constant, sondern variirt von 0,65 M. bis 0,95 M. Oft zerspaltet sie sich in Nebenadern, welche sich aber sie weit von der Hauptader entfernen und stets wieder in dieselbe zurückkehren. Obgleich die Adern von Arqueros auf der Scheide des Kalkes und der Porphyrfelsen liegen, so sitzen sie doch ausschliesslich in einem euritischen Gestein, das aus einem bald röthlichen bald blaugrauen Teige besteht, in welchem man nur wenige Krystallschuppen von röthlich-weisser Farbe bemerkt, welche alle Charaktere des Feldspathes haben. Nahe bei den Gängen verschwinden die Krystalle gänzlich, und der Fels, der dann breccienartig wird, ähnelt dem Tuff. Uebrigens zeigen alle diese Gesteine, mögen sie euritartig, porphyrartig, compact, erdig oder breccienartig sein, mit den Säuren mehr oder minder ein Aufbrausen und sind mit manganhaltigem kohlensaurem Kalk imprägnirt. Ein Stück aus dem umgebenden Gestein des reichsten Ganges von Arqueros, der den Namen „*de las Mercedes*" hat, lieferte 20 p.C. kohlensauren Kalk, Mangan und Eisen. Das Gemengtsein mit kohlensaurem Kalk deutet auf die spätere Entstehung des Euritgesteines und sein innerstes Eindringen in den Kalk, das übrigens auch, wie man unten sehen wird, durch die Veränderung der Tuffmassen und der Kalklager angedeutet ist.

Die Minen von Arqueros enthalten nur eine geringe Anzahl von Mineralgattungen; man bemerkt hauptsächlich in der Feldspathmasse, welche die Grundlage bildet, die Abwesenheit von Glimmer und Quarz, dem gewöhnlichen Ganggestein der Goldadern. Die in dem Andensystem so verbreitete Hornblende, die meistens die Kupferminen begleitet, fehlt ebenfalls. Schwerspath allein ist im Ueberfluss da, er bildet das Ganggestein der Erze und macht eine Menge von grossen und kleinen Adern und Kernen in der ganzen Ausdehnung des Gebirges; der

Schwerspath dient auch den Bergleuten als Anzeichen beim Aufsuchen der Erze.

Das geschichtete Gestein, welches die Adern berührt, besteht, wie Herr Domeyko sagt, aus Conglomeratbänken von Tuff- und Porphyrbreccien, abwechselnd mit dünnen Straten eines thonig-kieseligen Schiefers und Bänken von compacten Kalkstein. Diese allgemeine Angabe über die Zusammensetzung des Bodens in Arqueros giebt kein Mittel an die Hand, um eine Vergleichung mit europäischen Terrains anzustellen. Aber das Studium einiger Probestücken, welche Herr Domeyko vor 2 Jahren an die *école des mines* sandte, in Verbindung mit der kleinen Anzahl von Gesteinen, die zur Bestätigung der Arbeit, von der wir eben der Academie Bericht erstatten, beigelegt waren, gestattet uns, zu versichern, dass die Kalksteine von Arqueros dem untern Theile der Kreideformation angehören und dem Gestein sehr nahe stehen, das man mit dem Namen *terrain néocomien* bezeichnet. Es finden sich ausser den Conglomeraten, wovon wir keine Proben besitzen:

1) Ein feinkörniger kieseliger Sandstein mit kalkigem Bindemittel und leicht geschiefert; dieser Sandstein ist dem Ansehen und der Beschaffenheit nach demjenigen ähnlich, der zahlreiche Schichten in der Kreideformation der Pyrenäen bildet.

2) Ueber diesem Kalkstein gelagert finden sich dünne Schichten von krystallinischem dolomitischem Kalkstein; das Vorkommen vieler Quarzkörner in diesem Kalkstein scheint uns einen unmerklichen Uebergang zwischen diesen beiden Felsen anzudeuten, welche im Uebrigen nur durch das Verhältniss ihrer Bestandtheile verschieden sind.

3) Oberhalb dieser Schichten von sandigem und krystallinischem Kalkstein findet man einen thonig-kalkigen Sandstein mit vielen Muscheln, ohne dass wir angeben könnten, ob unmittelbare Superposition stattfindet, oder ob es andere Zwischenschichten giebt. Wir besitzen keine eigentlichen Probestücken von dieser Schicht, aber man kann ihre Beschaffenheit aus der Untersuchung des Felsens beurtheilen, der die Kernsteine der Muscheln bildet.

4) Endlich noch höher in der Reihe findet sich ein compacter Kalkstein mit wenig Thon, der sich durch eine grosse

Anzahl kleiner Hippuriten auszeichnet, welche für den untern Theil der Kreidebildungen im mittägigen Frankreich so charakteristisch sind. Diese Hippuriten sind zu fest in den Kalkstein eingewachsen, als dass man mit Genauigkeit die Species, der sie angehören, bestimmen könnte, aber das von Herrn Domeyko eingesandte Probestück gleicht bis zur Verwechselung denen, die wir aus der Kreidebildung der Cevennen, der Pyrenäen und der Provence beigebracht haben.

Was die Fossilien in den Sandsteinen betrifft, so gehören sie bis jetzt ausschliesslich Amerika an; nur eine Species ist von Leopold v. Buch beschrieben worden, nämlich *Pecten alatus*, die anderen gehören neuen Species an; Herr Alcide d'Orbigny, der die Güte hatte, diese Versteinerungen mit uns zu untersuchen, wird die Beschreibung derselben unverzögert mittheilen. Wir geben in der Anmerkung die Namen, die er ihnen beigelegt, und die geognostischen Betrachtungen, die er daraus abgeleitet hat*).

---

*) Die von Herrn Domeyko gesammelten Fossilien sind folgende:

1) *Nautilus Domeykus; d'Orb.* (neue Species.)
2) *Turritella Andii; d'Orb.(Pleurotomaria Humboldtii;* v. Buch.)
3) *Ostraea Hemisphaeria; d'Orb.* (neue Species.)
4) *Pecten alatus;* von Buch.
5) *Pecten Dufrenoyi; d'Orb.* (neue Species.)
6) *Hippurites;* (unbestimmbare Species.)
7) *Terebratula aenigma; d'Orb.* (neue Species, der *Terebratula concinna* nahestehend.)
8) *Terebratula;* (Species, der *T. ornithocephala* nahestehend.)

In zoologischer Hinsicht bieten die von Domeyko gesammelten Fossilien das grösste Interesse dar; fast alle sind neu; sie vermehren fast um ein Fünftel die Zahl der auf dem Boden von Südamerika bekannten Species.

Mit Rücksicht auf die geographische Vertheilung der fossilen Thiere sind sie gleichfalls sehr wichtig, weil sie uns zum ersten Mal auf dem Boden Südamerika's zwei zoologische Reihen liefern, die man dort noch nicht angegeben hatte, die Hippuriten und die Nautili. Im Uebrigen ist die Gesammtheit der von Herrn Domeyko übersandten Fossilien durchaus verschieden von den amerikanischen Fossilien, die wir bis jetzt haben untersuchen können.

Das Vorkommen von Hippuriten, die in Europa ausschliesslich der Kreideformation eigenthümlich sind, und die inäquivalve Form des

Die von Herrn Domeyko eingesandten Fossilien sind nicht genau mit denen der europäischen Kreideformation in Vergleich zu stellen; dennoch zeigen sie Formen, welche diesen Formationen eigen sind und keinen Zweifel über die Zusammenstellung lassen, welche wir vornahmen. Es sind nämlich die Species von *Pecten*, obgleich neu, doch an Gestalt dem *Pecten quinquecostatus* ähnlich, und diese Fossilien dienen also zugleich mit den Hippuriten zur Bestimmung des Alters des Kalksteines von Coquimbo.

Schon hatten die von Herrn Gay über die Kalksteine der Anden in Chili mitgetheilten Details einen von uns bestimmt, sie dem *terrain néocomien* nahe zu stellen.

Die von dem letztern Naturforscher mitgebrachten Fossilien gehören in der That, wie die des Hrn. Domeyko, der Kreideformation an. Diese Thatsachen sind aber übrigens nur eine Bestätigung der schon von v. Buch über die Kreidebildung von Chili ausgesprochenen Meinung. Dieser ausgezeichnete Geognost sagt in einer Beschreibung, welche er 1839 von den durch Alex. v. Humboldt und Karl v. Degenhardt in Amerika gesammelten Fossilien giebt, Folgendes: „Die verschiedenen Abtheilungen der Kreideformationen zeigen daselbst eine grossartige Entwickelung.“

Die Beobachtungen von Domeyko zeigen uns dieselbe wirklich als eine Strecke von mehr als 150 Lieues bildend, und zwar von St. Jago an bis über das Thal von Copiapo hinaus.

Zwei Terebrateln aus der Verwandtschaft der *Concinna* und *Ornithocephala*, welche sich in der Sendung Domeyko's befinden und in der Note des Hrn. d'Orbigny mit den Zahlen 7 und 8 bezeichnet sind, sind die einzigen Fossilien, die in der Kreide ungewöhnlich sind; ihr Vorkommen könnte sogar zu der Annahme führen, dass sich Jurakalk in den Cordilleren von Chili finde. Da aber diese secundäre Formation in Südamerika noch nicht nachgewiesen ist, so geben wir blos diese Anhn-

---

Pecten Dufrenoyi, der des *Pecten quinquecostatus* ähnlich, gestatten uns die Behauptung, dass das Gestein, welches sie enthält, der Kreideformation angehört, ohne dass wir jedoch im Stande wären, mit Genauigkeit die Stelle zu bestimmen, welche es in dieser Formation einnimmt.

lichkeit an, ohne sie entschieden zu behaupten, um so die Aufmerksamkeit des Hrn. Domeyko auf diese für die Geognosie jenes Landes hochwichtige Frage zu lenken.

Die Gruppe der Minen von Arqueros enthält arsenikgaures Kobaltoxyd mit Silber, verschiedene Schwefelmetalle, unter ihnen Schwefelkupfer, gediegenes Silber und Chlorüre und Amalgame dieses Metalles. Diese verschiedenen Metalle sind nicht auf unterschiedslose Weise dort mit einander gemengt, ihre Vertheilung verdient vielmehr angegeben zu werden, obgleich man beim ersten Anblicke die Ursachen nicht wahrnimmt, welche hier gewaltet haben können.

Das Oberste der Gangadern, welche den geschichteten Theil des Bodens durchsetzen (besonders bei der Ueberlagerung oder Nachbarschaft von Kalkschichten), liefern die Chlorüre.

Dem Chlorür schliesst sich meistens das metallische Silber an, welches vorzugsweise in den nicht geschichteten Massen unmittelbar unter jenen entsteht.

Das metallische Silber ist von Kobalt, Quecksilber und besonders von Arsenik begleitet.

Unterhalb dieser Stoffe, in den unteren Theilen der Gänge, oder vielmehr, wenn man von Westen nach Osten geht, d. h. den Cordilleren sich nähert, findet man Arseniüre und Sulfarseniüre.

An den Stellen, wo diese Erze fehlen, findet man das rothe antimonhaltige Silber (Antimonsilberblende, Rothgültigerz), welches im Uebrigen sehr selten ist.

Wenn diese verschiedenen Gattungen in einem Gange zusammentreffen, so sind sie stets in dieser Reihenfolge angeordnet, niemals in umgekehrter, und man kennt keine einzige Grube, in welcher das gediegene Silber über dem Chlorür sich fände, oder die Arsenikverbindungen oberhalb des gediegenen Silbers; dieses Metall nimmt stets den mittlern Theil der Gänge ein.

Die verschiedenen, eben von uns erwähnten Erze spielen nur eine sehr untergeordnete Rolle in den Silberminen von Arqueros; die Hauptmineralgattung, welche ihren Reichthum beinahe ausschliesslich ausmacht, ist ein natürliches Silberamalgam aus 6 At. Silber und 1 At. Quecksilber, eine Zusammensezzung, welche noch kein bis jetzt analysirtes Mineral gezeigt hat.

Dieser Körper, dessen Zusammensetzung unveränderlich

ist, findet sich in Dendriten und kleinen octaëdrischen Krystallen; ob er in die Zahl der Mineralgattungen aufgenommen werden solle, kann durchaus nicht zweifelhaft sein, da sie ja durch seine Zusammensetzung und seine krystallographischen Charaktere hinreichend begründet ist.

Dieses Amalgam von silberweisser Farbe, wie das Amalgam von Moschellandsberg, unterscheidet sich von demselben gänzlich durch seine Hämmerbarkeit; es dehnt sich unter dem Hammer und lässt sich mit dem Messer schneiden; ausserdem bedingen die Proportionen von Silber und Quecksilber den Unterschied zwischen diesen beiden Gattungen auf ganz entschiedene Weise, da für das Erz von Arqueros 86,5 Silber auf 13,5 Quecksilber, und für das von Moschellandsberg 36 Silber auf 64 Quecksilber kommen.

Nachdem nun Hr. Domeyko die mineralogischen Charaktere dieser neuen Gattung angegeben hat, beschreibt er das Verfahren, welches er anwandte, um die Zusammensetzung desselben zu bestimmen, und dann die verschiedenen Methoden der Amalgamation, welche man in Chili bei Behandlung der Silbererze anwendet und welche wir nur unvollkommen kennen; die umständlichen Details, welche er über die mit der Cooper'schen Maschine bewerkstelligte Amalgamation mittheilt, könnten hauptsächlich der Industrie zu Nutze kommen.

Herr Domeyko hat dieser Beschreibung noch eine chemische Untersuchung der meisten silberhaltigen Erze aus der Provinz Coquimbo und der metallurgischen Producte, die man bei ihrer Bereitung erhält, beigefügt; dieses Studium, das den Schlüssel zu den verschiedenen Operationen liefert, denen sie unterworfen werden, kann ausserdem als Führer bei den Veränderungen dienen, welche nach der Zusammensetzung und dem Reichthum der Erze bei den Amalgamationsmethoden angebracht werden müssen.

Wir werden dem Verfasser in diesem wichtigen Theile seiner Arbeit nicht folgen, weil ein blosser Auszug nur eine einfache Vorstellung gewähren und kein Interesse irgend wie darbieten könnte; wir sagen blos, dass er von einer ausserordentlichen Beobachtungsgabe, ausgebreiteten Kenntnissen in der Chemie und grosser Gewandtheit in den Manipulationen einen Beweis geliefert hat.

Wir fügen noch hinzu, dass das analytische Verfahren auf nassem Wege stets ungenügend war, um das Silber ganz vom Quecksilber zu scheiden; blos durch einen unter besonderen Bedingungen angestellten Versuch auf trockenem Wege konnte Herr Domeyko die wahren Proportionen des neuen Minerals, das er beschreibt, erfahren; wir schlagen für dieses Mineral den Namen *Arquerit* vor.

Einer der Commissarien, Herr Berthier, der einen Theil von Domeyko's Analysen bestätiget hat, erkannte in den Silbererzen von Chanaveillo, welche mit den Namen *pacos* und *collorados* bezeichnet werden, dasselbe Bromsilber, welches er in den peruanischen Erzen gefunden hat.

Die Menge des Bromürs ist sehr verschieden, jedoch wenigstens der des Chlorürs gleich; so spielt diese neue Gattung eine wichtige Rolle im Mineralreichthum von Chili und Peru.

LXX.

Bericht über das Vorkommen und die Gewinnung des Goldes in Brasilien.

Von

A. PISSIS.

(Compt. rend. Mars 1848. p. 479.)

Dieser Bericht zerfällt in 2 Theile; der eine ist vollständig für die Bestimmung der geognostischen Lagerung der goldführenden Gesteine verwendet, der andere enthält eine Darlegung derjenigen Methoden, die man jetzt bei Behandlung dieser Erze anwendet. Aus den Thatsachen, die dort auseinandergesetzt werden, geht hervor, dass die goldführenden Terrains einen beträchtlichen Raum in Brasilien einnehmen, indem sie von Nordost nach Südwest sich über einen Längenraum von mehr als 400 Lieues erstrecken; sie setzen alle an einer Bergkette ab, die unter dem Namen Sierra-da-Mantiqueira bekannt ist und ihre östliche Grenze bildet; die westliche Grenze ist noch nicht bestimmt; sie erstrecken sich bis in die Provinz Matto-grosso, die mit Wäldern bedeckt und wenig gekannt ist.

Die Felsen, welche diese Terrains bilden, gehören fast alle

der Urperiode an, da sie theils den obern Theil der grossen Gneussbildung einnehmen, theils zu dem Lager von blättrigem Talk gehören. Die einzigen Felsen, welche dieser Periode nicht angehören, sind der Tapanhoacango und die Cascalhos; sie sind offenbar aus Trümmern des Urgesteines gebildet, und das Gold, welches sie enthalten, schreibt sich aus derselben Periode her.

Der Theil des Gneusslagers, wo sich das Gold zuerst zeigt, trägt einen Gesammtcharakter, der ihn leicht von dem unteren Theile unterscheiden lässt, der sich nach Ost und Südost von der Mantiqueirakette erstreckt.

Der Gneuss wechselt häufig mit mächtigen Lagern von grobkörnigem Quarzfels und bisweilen von Talk ab; man findet darin ausserdem viel Braunstein, Turmalin und Schwefelkies, welche Stoffe in dem unteren Theile derselben Gruppe fast unbekannt sind. Das Gold zeigt sich blos in compacten Quarzlagern oder linsenförmigen Haufen desselben Minerals, die mit dem Gneuss abwechseln. Es ist in der ganzen Quarzmasse oder den mehr und weniger veränderten Kiesen, die denselben begleiten, verstreut.

In dem Stockwerk des blättrigen Talkes sind die goldführenden Gesteine viel verschiedenartiger; im unteren Theile, der von röthlichen Talken eingenommen wird, sind es compacte, denen der Gneussmasse ganz ähnliche Quarzmassen, in denen sich das Gold am öftersten in Verbindung mit arsenikhaltigen Kiesen und Turmalin findet. Die Talk führenden Quarzfelsen, die auf diesen ersten Schichten ruhen, wechseln eben so mit compacten Quarzen ab, aber das Gold zeigt sich auch in dem Felsen selbst, wo es eine Art Nischen anfüllt, die sich an der Oberfläche der Schichten bilden und viel Aehnlichkeit mit denen der wellenförmigen glänzenden Oberflächen haben, die man in den Schiefern der Kohlengruppe findet.

Das goldreichste Gestein ist der Itabirit (Eisenfels), der unmittelbar auf den talkigen Quarzfels folgt. Unter den zahlreichen Schichten, die dieser Fels an den Abhängen der Hauptketten der Provinz Minas-geraës bildet, sind einige, in welchen Manganoxyd fast vollständig an die Stelle des Eisenglanzes getreten ist; diese Schichten, viel weicher als die anderen und von dunkelgrauer Farbe, tragen den Namen Jacutinga. Sie

sind die einzigen, welche Gold führen; sie wechseln ab mit compactem Quarz, in welchem dieses Metall kleine Höhlungen ausfüllt, aber der grössere Theil findet sich in Jacutingaadern, die noch viel weicher sind als der übrige Fels und in welchen es theils in Körnchen, die bisweilen eine krystallinische Gestalt annehmen, theils in Dendriten oder in dünnen Blättchen zerstreut ist, deren Dicke selten zwei oder drei Millimetres übersteigt.

Der Itabirit bildet die oberste Grenze der goldführenden Felsen, und in den übergelagerten Schichten der zerreiblichen Talke, talkhaltigen Quarzfelsen und Kalksteinen zeigt sich das Gold durchaus nicht mehr.

Von diesem Puncte aus trifft man es nicht eher wieder, als in dem Tapanhoacango, einer Art Breccie aus grossen Itabiritfragmenten. Diese Breccie bildet sich allenthalben, wo jener Fels zu Tage steht, und enthält folglich dieselben Mineralgattungen.

Was die Cascalhos betrifft, so geben die brasilianischen Bergleute diesen Namen ohne Unterschied allen Geschiebehaufen, mögen sie sich in einer bestimmten Höhe über dem heutigen Flussbette befinden, oder dasselbe Niveau einnehmen. Jedenfalls sind sie niemals der Gegenstand einer bedeutenden Metallgewinnung, und fast alles brasilianische Gold kommt aus den festen Gesteinen.

LXXI.

Ueber die Analyse der natürlichen oder künstlichen mineralischen Schwefelwasser.

Von

GERDY.

(Compt. rend. Mai 1849. p. 757.)

Bei der Analyse des Mineralwassers von Uriage, welches zugleich Schwefel und Chlornatrium enthält, nebst schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia, überzeugte ich mich, dass die Analyse der Schwefelwasser sehr bedeutende Schwie-

rigkeiten darbiete, und dass die bis heute angewandten Mittel unmöglich für alle Fälle genügen können. Handelt es sich z. B. um ein Wasser, welches viele Chlorüre enthält, und man giesst salpetersaures Silber hinein, so schlägt sich zugleich mit der kleinen Menge Schwefelsilber eine grössere Menge Chlorsilber nieder, und wenn man nun Ammoniak gebraucht, um das Chlorür zu entfernen, so löst sich, da man sehr viel Ammoniak zum Waschen anwenden muss, auch ein Theil des Schwefelsilbers mit auf, und das Resultat ist jedenfalls unzuverlässig. Wohl weiss ich, dass man behauptet hat, Ammoniak löse Schwefelsilber nicht auf, und ich habe dieser Behauptung auf's Wort geglaubt, aber ich habe mich durch Versuche überzeugt, dass dieses Sulfür, wenn es mit einer grossen Menge Chlorür vermengt ist, theilweise in der Auflösung verschwand, und dass man folglich in ähnlichen Fällen auf dieses Mittel verzichten muss. Ausserdem hat uns die Chemie noch keine genügenden Mittel an die Hand gegeben, um die in einem Mineralwasser sehr verdünnt aufgelösten unterschwefligsauren Salze und höheren Schwefelungsstufen zu bestimmen, und die einen oder die andern finden sich gewiss in manchem Wasser.

Als Herr Dupasquier aus Lyon sein Schwefelwasserstoff-Bestimmungsverfahren bekannt machte, so war ich gleich anfangs überzeugt, dass dieses neue, so bequeme Mittel, welches, wenn genau, so ausserordentlich vortheilhaft sein würde, nicht alle Schwierigkeiten heben könne. Ich setzte dasselbe in's Werk, und es war mir ein Leichtes, zu entscheiden, dass meine Vermuthungen in diesem Betracht mich nicht getäuscht hatten. Es kann nämlich das Salfhydrometer einerseits Schwefel ankündigen, wo keiner vorhanden ist, oder viel mehr angeben, als sich vorfindet, andererseits kann es wieder nicht alles Schwefel angeben, der sich in der Auflösung findet und fähig ist, auf den Körper als Schwefel zu wirken.

Giesst man z. B. eine Jodtinctur in eine Auflösung von Kali, Natron oder Ammoniak, so wird man, wenn man auch Stärkewasser hinzusetzt, die Tinctur sich in dem Maasse entfärben sehen, als sie mit der Auflösung in Berührung kommt.

Dasselbe findet, wenn auch nicht so entschieden, statt bei den kohlensauren Alkalien und den Cyanverbindungen, z. B. bei

Cyankalium u. s. w. *) Da sich nun in mehreren Schwefelwassern freie oder kohlensaure Alkalien vorfinden, so verliert schon hierdurch das Verfahren bedeutend an Werth, es ist auch möglich, dass einige Stoffe, welche sich in den Wassern finden, unabhängig von den darin enthaltenen stickstoffhaltigen Körpern, bisweilen das Ergebniss verändern. Ausserdem giebt Jodtinctur niemals das Vorhandenseln von unterschwefligsauren Salzen an und bei höheren Schwefelstufen nur einen Theil des Schwefels. Dieses Mittel darf also keine allgemeine Anwendung finden, es darf nicht allein angewandt werden, um über die Anwesenheit und Menge der schwefelhaltigen Stoffe zu entscheiden. Aber es kann nützlich werden zur Trennung der verschiedenen schwefelhaltigen Stoffe, wenn ihrer mehrere sich vorfinden, es kann auch brauchbar sein zur Bestimmung der Veränderungen in einem solchen Mineralwasser, dessen Zusammensetzung schon vorher gekannt ist; und in diesem Betracht verdient es die Lobsprüche, die es erhalten hat.

Es blieb also noch die ganze Schwierigkeit, nämlich alle schwefelhaltigen Materien auszuscheiden, die niedrigen und hohen Schwefelungsstufen, unterschweflige und schweflige Salze und Schwefelwasserstoffsäure, die sich allein einem Mineralwasser finden können. Königswasser und Chlor können wohl einen Theil des Schwefels der Mineralbrünnen in Schwefelsäure verwandeln, die hernach leicht zu bestimmen ist, aber das ist doch nur ein sehr unvollständiges Resultat. Um zum Zwecke zu gelangen, machte ich Versuche mit künstlichen Sulfüren und unterschwefligsauren Salzen in verschiedenen Concentrationsgraden, nachdem ich vorher die in ihnen befindliche Schwefelmenge durch Handgriffe bestimmt hatte, welche auf Mineralwässer nicht immer Anwendung finden können. Die Schwefelmenge in einem auflöslichen unterschwefelsauren Salze wird, wie man weiss, leicht durch salpetersaures Silber bestimmt, welches die eine Hälfte des Schwefels zu Sulfür, die andere zu Schwefelsäure verwendet. Dieses Verfahren befolgte ich. Was die höheren Schwefelverbindungen anbetrifft, so konnte ich in ihnen den Schwefel sehr leicht dadurch bestimmen, dass ich

*) Dasselbe Resultat habe ich bestätigt gefunden, wenn man Jodtinctur und Stärkewasser in einen eben gelassenen Urin giesst.

auf die Verbindung in fester Form oder sehr concentrirter Auflösung Salpetersäure in hinreichendem Ueberschuss goss. Augenblicklich entsteht ein heftiges Aufbrausen durch eine starke Entwickelung von salpetriger Säure, eine Menge Schwefel schlägt sich nieder, und ein Theil wird in Schwefelsäure verwandelt. Es ist darnach leicht, den Schwefel zu trennen und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum niederzuschlagen, zugleich auch die Menge des schwefelsauren Salzes zu bestimmen, welche schon vorgängig in dem Sulfür existirte, indem man in eine bestimmte und bekannte Menge dieses Sulfürs in Auflösung Chlorbaryum allein hineingiesst. — Wendet man nicht genug Salpetersäure an, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und man verliert dadurch einen Theil des Schwefels.

Man kann auch den Schwefel in dieser concentrirten Auflösung des Sulfürs noch auf andere Weise bestimmen, welche mir zwar eben so gut gelang, doch aber wohl nicht ganz so sicher ist. Sie besteht darin, dass man aus dem flüssigen Sulfür und Baryumsuperoxyd einen Teig bildet, welchen man in einer Porcellanschale der Flamme einer Weingeistlampe aussetzt. Wenn ich die Hitze nun zweckmässig dirigirte, gelang es mir, allen Schwefel als schwefelsauren Baryt zu erhalten.

Wie dem auch sei, so begann ich, nachdem ich auf diese Weise den Schwefel in meinen Sulfüren und unterschwefligsauren Salzen bestimmt hatte, dieselben mit mehr oder weniger Wasser theils einzeln, theils zusammen aufzulösen, und bereitete mir so künstliche Mineralwasser.

Darnach versuchte ich auf verschiedene Weise, diese Schwefelverbindungen auf genaue und bestimmte Art zu analysiren. Da ich das salpetersaure Silber der möglichen Anwesenheit von Chlorüren wegen verworfen hatte, gleichfalls die Kupfersalze nicht anwenden wollte wegen der möglichen Anwesenheit von unterschwefligsauren Salzen und höheren Schwefelstufen, und eben so aus den oben angegebenen Gründen die Sulfhydrometrie nicht zulässig war, so musste ich ein neues, auf alle Fälle anwendbares Mittel suchen. Unter den verschiedenen Mitteln, welche ich ohne Erfolg anwandte, befindet sich eins, welches ich erwähnen muss, da es mich dem erstrebten Zwecke nahe brachte und vielleicht andere Anwendungen finden kann. In eine Auflösung von Schwefelverbindungen, die wohl verdünnt,

aber doch viel concentrirter war als die natürlichen Mineralwasser, schüttete ich festes Jod und Baryumsuperoxyd, in der Absicht, jodwasserstoffsauren Baryt, wahrscheinlich mit jodsaurem Salze gemengt, zu erhalten und den Schwefel durch den vom Superoxyd ausgeschiedenen Sauerstoff zu säuern. Ich liess die Reaction mehrere Stunden lang in Flaschen mit eingeschmirgelten Stöpseln vor sich gehen, dann brachte ich das Gemenge zum Kochen und setzte nach einander Salpetersäure und Salzsäure hinzu. Das Jod wurde aus der Auflösung niedergeschlagen und durch Kochen verjagt, und zuletzt blieb mir schwefelsaurer Baryt in fast gleicher Menge zurück, als der im Sulfür enthaltene Schwefel liefern musste. Aber trotz aller angewandten Vorsichtsmaassregeln bin ich nie zu vollkommener Genauigkeit gelangt und habe daher dieses Verfahren auf natürliche Schwefelwasser nicht angewandt.

Endlich aber gelang es mir, ein Mittel zur Analyse zu finden, das mir auf alle Fälle anwendbar scheint. Wenn man in die Auflösung eines höhern Sulfürs einige Tropfen Kaliumeisencyanid giesst, so wird die Flüssigkeit unverzüglich weiss und zeigt gelblich-weisse Flocken, eine Verbindung von Schwefel mit dem Cyanür in Suspension. Wenn man Eisenchlorid hinzuthut, so bildet sich augenblicklich ein reichlicher Niederschlag von Berlinerblau. Dann genügt es (vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit auf 15—20 Gr. nur 3 oder 4 Centigr. Schwefel in seinen Verbindungen enthält), es 1 oder 2 Stunden mit dem Viertel seines Volumens Königswasser zu kochen, um allen Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln, dann zu filtriren und ein aufgelöstes Barytsalz hinzuzusetzen, um an schwefelsaurem Baryt ganz dieselbe Menge zu erhalten, als der Schwefel fordert. Nur muss man, da die Flüssigkeit sehr sauer ist, sie sich setzen lassen und abgiessen, um in der Folge den Niederschlag mit destillirtem Wasser abzukochen, dann zu filtriren und nach Verbrennung des Filters zu wägen. Ohne dieses würde man genöthigt sein, das Filter so lange zu waschen, um allen salpetersauren Baryt zu entfernen, und würde an schwefelsaurem Baryt verlieren.

Enthält die Flüssigkeit noch weniger Schwefel, so erhält man auf diese Weise nicht mehr so viel schwefelsauren Baryt, als dem Schwefel des Sulfürs entspricht. Dann muss man die

Flüssigkeit, in welche man das Kaliumeisencyanid und Eisenchlorid gegossen hat, filtriren, ohne Königswasser hinzuzufügen und ohne Hitze anzuwenden, dann aber das Filter mit Berlinerblau in Königswasser bis zum Kochen eine Stunde lang erhitzen, eben so auch mit anderem Königswasser in der Hitze die vorhin durch das Filter abgesonderte Flüssigkeit behandeln und ihrerseits kochen, um dann durch abermaliges Filtriren eine Flüssigkeit zu erhalten, die die ganze Schwefelmenge als schwefelsaures Salz enthält.

Ist die Schwefelmenge noch geringer, so dass sich etwa nur in 500 Gr. Wasser 1 Cgr. Schwefel findet, dann nützt das Königswasser nicht mehr. Man gelangt aber noch einfacher zu demselben Resultate, wenn man durch die Flüssigkeit, in welcher sich das Berlinerblau gebildet hat, einen Chlorstrom streichen lässt, oder aufgelöstes Chlor im Ueberschusse hinzusetzt. Dann genügt es, die Flüssigkeit mit jeweiligem Umrühren, damit die Reaction vollständig werde, 2 Stunden stehen zu lassen, ohne Anwendung der Wärme; hernach filtrirt man, und die durchgegangene Flüssigkeit enthält den ganzen Schwefel als Schwefelsäure. Man muss aber das Filter sehr oft waschen, um alles schwefelsaure Eisen, das sich dabei findet, zu entfernen. Chlor scheint mir so in allen Fällen dem Königswasser substituirt werden zu können, wodurch das Verfahren einfacher wird und viel weniger Zeitaufwand fordert. Aber man muss eine hinreichende Menge hinzusetzen, so dass die Flüssigkeit, nachdem sie gut umgerührt ist, noch merklich Chlor entwickelt.

Wenn die Flüssigkeit statt der höheren Schwefelverbindung Schwefelwasserstoffgas enthält oder ein unterschwefligsaures Salz, so sind die Erscheinungen und Ergebnisse dieselben, bis auf die Trübung der Flüssigkeit, welche sich nicht eher niederschlägt, als nach dem Zusatze von Eisenchlorid. Uebrigens muss man, wenn Schwefelwasserstoffsäure im Ueberschusse vorhanden ist, Eisenchlorid im Ueberschusse zusetzen, um die ganze Menge der Säure zu erhalten.

Uebrigens kann man bei allen diesen Reactionen statt Eisenchlorid auch salpetersaures Kupfer anwenden. Dann schlägt sich ein Cyankupfer nieder, und in diesem, wie in dem früheren Falle findet sich der Schwefel theilweise in der obenstehenden

Flüssigkeit, theilweise in dem Niederschlage. Die Einwirkung und das Resultat sind ganz ähnlich. Diese Reaction scheint mir sogar einige Vortheile darzubieten, weil das Cyankupfer weniger durch das Filter geht als Cyaneisen, welches zuweilen eine doppelte Filtration fordert. Ohne Zweifel kann man statt dieser beiden auch andere Metallsalze anwenden.

Kurz zu fassen, kann man durch dieses Verfahren mit Genauigkeit die ein- und mehrfachen Schwefelverbindungen, unterschwefligsaure Salze und Schwefelwasserstoff bestimmen, welche einzeln oder zusammen in Mineralwassern vorkommen, was man mit den bisher bekannten Mitteln nicht in allen Fällen konnte. Wird man nachher diese verschiedenen Stoffe isoliren, so wird es leicht sein, sie zu erkennen und einzeln zu bestimmen durch Anwendung verschiedener Mittel. Ich will hier nur noch sagen, dass die Jodsäure ziemlich gut die Anwesenheit unterschwefligsaurer Salze anzugeben schien, indem sie mit Stärkewasser die bekannte blaue Farbe gab, sobald kein Sulfür und kein Schwefelwasserstoff in der Auflösung waren.

LXXII.

Analyse des Wassers der vier Hauptquellen, welche die Fontainen der Stadt Nancy speisen.

Von

H. BRACONNOT.

(Journ. de chim. méd. Fevr. 1842. p. 57.)

Durch Vernachlässigung des Studiums der unwesentlichen Bestandtheile im Wasser der verschiedenen Orte hat man sich im Fabrikwesen schon oft verrechnet; ich brauche bei dieser Behauptung nur an die Färberei zu erinnern. Hätte man das Wasser von Bouddouville vorher untersucht, so würde man es nicht zu einer Wasserkunst auf einem der Plätze von Nancy verwandt haben, weil es durch Incrustation die Canäle zu verstopfen droht, wie diess in der Stadt Bourbonne-les-Bains schon wirklich geschehen ist. Mir ist vom Maire der Stadt Nancy der Auftrag geworden, dieses Wasser speciell zu untersuchen.

I. Analyse der Quellen von Boudonville.

Auf Bouteillen geschöpft und gut verkorkt, hatte dieses Wasser schon nach wenigen Stunden die inneren Seiten der Bouteillen mit deutlich erkennbaren Kalkspathkrystallen bedeckt, die so fest ansassen, dass sie mit Wasser nicht losgeschüttelt werden konnten. Ein Litre dieses Wassers lieferte:

kohlensauren Kalk 0,220 Gr.

und ausserdem Spuren von Chlorcalcium, Chlorkalium, salpetersaurem Ammoniak, Gips, Kieselsäure, Magnesia, organischer Materie. — Eine gleiche Menge Wasser, am Ausflusse in der Wasserkunst aufgefangen, lieferte nur 0,205 Gr. kohlensauren Kalk, so dass offenbar jedes Litre 15 Mgr. dieses Salzes absetzt, um die Röhre zu verstopfen. Diess nimmt natürlich in grossem Maassstabe zu, bis das Wasser aus den Fontainen herausfliesst. Noch vielmehr wird dieser Absatz in der Sommerhitze wachsen, dann wird auch das Wasser durch den Verlust des Salzes und der freien Kohlensäure, wie auch durch den Verlust der frischen Kühle des ganzen Werthes beraubt sein, den es an der Quelle hat, wo es alle Eigenschaften eines brauchbaren Wassers verbindet.

II. Analyse der Quellen von Laxou.

Dieses Wasser liefert dasselbe Resultat, nur statt der 0,220 Gr. hat es 0,230 Gr. kohlensauren Kalk aufgelöst. Was von jenem Wasser gesagt wurde, gilt also auch von diesem.

III. Analyse der Quellen von Montet.

Wiederum ganz dasselbe Resultat, bis auf den Kalkgehalt, da es 0,233 kohlensauren Kalk enthält.

IV. Analyse der Quellen von Malgrange.

Ein Litre dieses Wassers gab:

kohlensauren Kalk	0,064 Gr.
Chlorkalium und Chlorcalcium	0,051 —
Gips	0,053 —

ausserdem Spuren von salpetersaurem Ammoniak, Magnesia, Kieselsäure und organischer Materie. Bei diesem geringern Kalkgehalte zeigten die Flaschen keine Spuren von Incrusta-

tion. Hätte man dieses allein angewandt, so brauchte man keine Röhrenverstopfung zu fürchten. Zugleich ist es ein gutes Trinkwasser, doch nicht so gut als die vorigen, weil es weniger kohlensauren Kalk, also auch weniger Kohlensäure enthält. Will man dieses Wasser von kohlensaurem Kalk frei zum Fabrikgebrauche haben, so muss man eben so viel gelöschten Kalk hinzuthun, als es bereits kohlensauren Kalk enthält, dann wird die freie Kohlensäure gebunden, und die ganze Menge des kohlensauren Kalkes setzt sich ab. Die Anwesenheit von salpetersaurem Ammoniak in diesen Quellen, welche ich ganz unzweifelhaft bestätigt habe, ist ein so aussergewöhnliches Vorkommen, dass es wohl einige Aufmerksamkeit verdient.

LXXIII.

Reinigung der Schwefelsäure mit einem Atom Wasser zu genauen Analysen und gerichtlich-medicinischen Untersuchungen.

Von

JACQUELAIN.

(Compt. rend. Mai 1842. p. 642.)

Ich vermische eine durch destillirten Schwefel rein erhaltene Schwefelsäure mit einer geringen Menge wässriger Chorauflösung, und um endlich alles Chlor und alle in diesem Falle gebildete Chlorwasserstoffsäure zu verjagen, bringe ich das Gemenge einige Minuten lang zum Sieden. Wenn die Schwefelsäure diese Proben überstanden hat, ist sie vollständig frei von Salpetersäure, schwefliger und Chlorwasserstoffsäure. –

Folgendes sind die Experimente, welche das Gesagte bestätigen:

100 Gr. Schwefelsäure, mit 500 Gr. destillirtem Wasser vermischt, verloren durch salpetersaures Silber durchaus nicht an Klarheit.

100 Gr. destillirtes Zink wurden zu salpetersaurem Zink aufgelöst, und die hinreichend verdünnte Auflösung trübte sich gar nicht durch Chlorbaryum.

Nachdem ich dies festgestellt hatte, behandelte ich 75,96

von demselben Zink mit 200 Gr. von der auf obige Weise gereinigten Schwefelsäure. Dabei bediente ich mich eines Waschapparates, der in einem Stücke aus 7 Kugeln bestand, welche oben und unten mit einander durch enge Krümmungen verbunden waren. Der Apparat enthielt eine Auflösung von Chlorgold, und das Wasserstoffgas reducirte, wenn es durch die Auflösung in allen diesen Kugeln ging, nicht die geringste Menge Goldsalz.

Um diesem Resultate den Gepräge der grössten Bestimmtheit zu geben, wiederholte ich den Versuch mit einer gleichen Menge Zink und 200 Gr. Schwefelsäure, die blos durch Schwefel gereinigt war; kaum hatten 60 Cb. C. Wasserstoffgas das Goldsalz in meinem Apparate durchstrichen, als ich in der ersten Kugel meines Apparates einen schwarzen Niederschlag von Schwefelgold sich bilden sah, der sich nach 1 oder 2 Tagen in metallisches Gold reducirte, wegen des überschüssigen Chlorgoldes. Nach Beendigung der Operation nahm ich den Apparat auseinander und untersuchte die Goldauflösung mit Chlorbaryum; ich erhielt in der That unlöslichen schwefelsauren Baryt, trotz eines kleinen Zusatzes von Chlorwasserstoffsäure.

Aus allem diesen kann man schliessen, dass weder Schwefel im Zink war, noch auch Chlorwasserstoffsäure in der zuerst angewandten, mit Schwefel und Chlor gereinigten Schwefelsäure.

Jetzt will ich eine Uebersicht dessen geben, was aus den sehr genauen, in der beigefügten Tabelle verzeichneten Versuchen folgt:

1) Schwefelsaures Eisenoxydul in Auflösung ist ein Reagens von äusserster Empfindlichkeit, um in der Schwefelsäure Spuren von den Säuren des Stickstoffes anzugeben (diese wahre Thatsache verdanken wir den Beobachtungen des Hrn. Dubassaye); aber diess ist kein Specialmittel für quantitative Analysen, wenn man erwägt, dass Salpetersäure, salpetrige Säure und salpetersaure Salze sich, wo Schwefelsäure und schwefelsaures Eisenoxydul zugegen sind, in gleicher Weise verhalten. Ausserdem zeigt dieselben Charaktere der Färbung die von Hrn. Péligot untersuchte Verbindung von Stickstoffoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul, wenn man sie allmählig mit ganz reiner Schwefelsäure vermischt.

2) Im Gegentheil, wenn es sich darum handelt, beträchtlich

liche Quantitäten von freien Säuren des Stickstoffes, oder deren Verbindungen, zu entdecken, so muss man die Schwefelsäure und das schwefelsaure Eisenoxydul lieber durch Chlorwasserstoffsäure und Blattgold ersetzen, welche man mit der verdächtigen Flüssigkeit zum Kochen bringt, mit Vorbehalt einer nachherigen Anwendung von Zinnchlorür oder Indigoauflösung. Man erhält gleichfalls gute Anzeigen, wenn man Kupferspäne mit concentrirter Schwefelsäure zusammen leicht erwärmt, und mit dem Wasser, das zur Beförderung der Einwirkung der Schwefelsäure hinzugethan wird, die zu untersuchende Substanz vermischt.

Sollte es sich treffen, dass die salpetrigsauren Dämpfe durch dieses Verfahren nicht ganz deutlich sich zeigten, so braucht man sie nur durch einen Apparat in Schwefelsäure zu leiten, welche noch einige Tropfen schwefelsaures Eisenoxydul aufgelöst enthält.

3) Was das schwefelsaure Kupferoxyd betrifft, so äussert es unter denselben Bedingungen wie das Eisenoxydulsalz selbst nach 12 Stunden keine Einwirkung weder auf Stickstoffoxyd noch auf die Säuren des Stickstoffes oder deren Salze; wenn Herr Desbassayes eine Färbung bemerkt hat, so war ganz gewiss sein Kupfer nicht ganz eisenfrei, oder die Glocke, welche das Stickstoffoxyd enthielt, war nicht durch Waschungen mit Stickstoffoxyd von Luft befreit, und seine Auflösungen waren nicht durch eine passende Temperaturerhöhung ihres Luftgehaltes entledigt.

4) Endlich giebt die Empfindlichkeit von Eisenvitriol für eine mit Salpetersäure, oder salpetriger Säure und deren Metallsalzen, gemengte Schwefelsäure bis zu $\frac{2}{1000000}$ dieser Verbindungen an.

10000 Th. SO_3H_2O + 7	salpetrige oder Salpetersäure od. deren Aequival. in salpetersauren Salzen	Intensives Weinroth mit Eisenvitriol.	
		Intensives Roth mit Narcotin.	
1000000 — — — + 8	— — —	Entschiedenes Roth mit Eisenvitriol.	
		Bernsteingelb mit Narcotin.	
1000000 — — — + 7	— — —	Schwaches Roth mit Eisenvitriol.	
		Bernsteingelb mit Narcotin.	
1000000 — — — + 4	— — —	Merklich rothe Färbung mit Eisenvitriol.	
		Bernsteingelb mit Narcotin.	

1000000 Th. SO_3H_2O	+3	salpetrige oder Salpetersäure od. deren Aequival. in salpetersauren Salzen.	Sehr schwach Rosig mit Eisenvitriol. Bernsteingelb mit Narcotin.
1000000	+2		Kaum merklich rosenrothe Färbung mit Eisenvitriol. Bernsteingelb mit Narcotin.
5000000	+3		Zweifelhafte Färbung. Bernsteingelb mit Narcotin.

Beim ersten Anblick dieser Tabelle wundert man sich, dass man die Färbung durch Narcotin nicht nach Maassgabe der abnehmenden Mengen der Stickstoffsäure schwächer werden sieht.

Ausserdem ist zu bemerken, dass die Nüancen der mit Narcotin behandelten Flüssigkeiten sich in einigen Stunden beträchtlich verdunkeln, während die durch Eisenvitriol hervorgerufenen mehr und mehr verschwinden.

Trotz dieses Gegensatzes in den Resultaten beider Reagentien ist es leicht, eine Wahl zu treffen und zwar durch nachfolgenden Versuch:

Wenn man Schwefelsäure nimmt, die mit Schwefel und Chlor gereinigt ist, und zu dieser mit den unten angegebenen Vorsichtsmaassregeln Eisenvitriol hinzusetzt, so zeigt sich gar nichts, während, wenn man gepulvertes Narcotin auf die Oberfläche einer gleichen Menge Schwefelsäure fallen lässt, die mit einigen Tropfen Wasser bedeckt ist, und man nun die Mischung langsam vornimmt, man noch immer eine bernsteingelbe Färbung erhält, die nach einigen Stunden in Orangeroth übergeht.

Man muss also das letztere Reagens als unzuverlässig bezeichnen und den Eisenvitriol beibehalten. Folgende sind nun die Vorsichtsmaassregeln, die den Erfolg des Versuches am besten bedingen.

Man arbeite mit wenigstens 50 Gr. Schwefelsäure, schütte auf die Oberfläche 0,5 Gr. destillirtes Wasser, lasse die durch Berührung beider Flüssigkeiten erregte Wärme sich zerstreuen, thue alsdann ungefähr 10 Tropfen Eisenvitriol hinzu und mache die Mischung langsam, um eine Temperaturerhöhung zu vermeiden, die im Stande ist, die violette Färbung zu zerstören, welche durch die Anwesenheit einer Stickstoffsäure in der Schwefelsäure hervorgerufen wird.

LXXIV.

Ueber die Beschaffenheit des Rückstandes, den das käufliche Zink bei Behandlung mit Wasser und Schwefelsäure lässt.

Von

BARRUEL.

(Compt. rend. Mai 1842. p. 724.)

Herr Jacquelain hat beim Verfolg der Arbeit, welche er zur Berichtigung der Proportionalzahl des Zinkes unternommen, den von verdünnter Schwefelsäure nicht mit gelösten Rückstand untersucht; das Resultat seiner Analyse war: 0,142 Eisen, 0,429 Blei und 0,0036 Kohlenstoff.

Berzelius hat nach der Arbeit, welche er über diesen Rückstand angestellt, erklärt, dass er ein besonderes Oxyd des Zinkes sei.

Endlich hat Herr Houton Labillardiere durch seine Versuche gefunden, dass es Zinn sei.

Herr Barruel von der Sorbonne, der eine grosse Menge dieser Rückstände gesammelt hatte, behandelte sie vor einigen Jahren in einem Gestübetiegel; das Resultat war ein gutgeschmolzenes Metall von gräulich-weisser Farbe. Da ihm die Zeit dazu mangelte, so unternahm ich die Analyse. Es war wenig hämmerbar; der Bruch zeigte die mangelnde Homogeneität an. Ich fand darin: Zinn 58,6, Blei 34,5, Schwefel 5,5; ausserdem Spuren von Eisen, Mangan u. s. w., welche ich nicht gewogen habe.

Da ich mich überzeugen wollte, ob jedes Zink Zinn liefere, so behandelte ich eine ziemlich grosse Menge dieser Rückstände mit Wasser und etwas Schwefelsäure, um sie von dem Zink zu befreien, welches darin hätte zurückbleiben können, und ich unterstützte die Einwirkung durch Kochen. Den andern Tag fand ich den Boden des Gefässes angefüllt mit weissen, sehr glänzenden Metallnadeln, in einander verflochten wie die silbernen Aeste des Dianenbaums: es war Zinn.

Die gänzliche Verschiedenheit dieser Resultate scheint darauf hinzudeuten, dass nicht alle käuflichen Zinkarten dieselbe Zusammensetzung haben; es könnte jedoch nach der Uebereinstimmung der von Herrn Labillardiere vor mehr als 20 Jahren

und von mir vor 10 oder 12 Jahren an jenem geschmolzenen Metall und an den Rückständen von diesjährigen Zinkauflösungen erhaltenen Resultate scheinen, dass ein Zinnresiduum das Häufigste ist — *).

Literatur.

Das chemische Laboratorium der Ludwigs-Universität zu Giessen; dargestellt von J. P. Hofmann, Provinzial-Baumeister. Nebst einem Vorwort von D. Justus Liebig. Heidelberg 1842. C. F. Winter. 8.

(Hierzu: Acht Tafeln zur Beschreibung des chemischen Laboratoriums in Giessen. gr. Fol.)

Jahresbericht über die Fortschritte der phys. Wissenschaften, von Berzelius. Deutsch von Wöhler. 21. Jahrg. 3. Heft. Organische Chemie und Geologie.

Die Anwendung des hydroelektrischen Stromes als Aetzmittel, von Dr. G. W. Osann, Hofr. u. Prof. d. Phys. u. Chemie zu Würzburg etc. (Mit Abbildungen von hydroelektrisch geätzten Platten in Holzschnitt und Kupferstichmanier. Würzburg, bei Voigt u. Mocker. 1842. 8. 23 S.

Bouchardat, A., annuel de thérapeutique de matière médicale, de pharmacie et de toxicologie pour 1842. Paris. 12½ Sgr.

Abich, H., Geologische Beobachtungen über die vulcanischen Erscheinungen und Bildungen in Unter- und Mittel-Italien. 1. Bd. 1. Lfg. Nebst 3 Karten u. 2 lithograph. Tafeln. Braunschweig. n. 2 Thlr. 20 Sgr.

Repertorium für organische Chemie, von Dr. C. Löwig, Prof. der Chemie a. d. Universität zu Zürich. 2. Jahrg. 1841. Zürich, bei F. Schulthess. 1842. 8. 365 S.

Die Chemie in technischer Beziehung. Leitfaden für Vorträge in Gewerbschulen. Von Fr. Köhler, Dr. u. Lehrer der Chemie und Mineralogie an der städt. Gewerbschule in Berlin. Vierte umgearbeitete u. erweit. Aufl. Berlin, Enslin'sche Buchhdlg. 1842. 8.

Repertorium der Physik. Eine Zusammenstellung der neuern Fortschritte dieser Wissenschaft. Bd. VI. Enthält: Akustik von A. Seebeck. — Elektricitätslehre von P. Riess. Berlin, Veit u. Co. 1842.

---

*) Die Untersuchung des Rückstandes, welcher bei der Auflösung mehrerer Pfunde eines aus der chemischen Fabrik zu Schöningbeck bezogenen, angeblich chemisch reinen Zinkes in verdünnter Salzsäure zurückblieb, ergab Blei und Zinn, mit Spuren von Eisen, Kohle und Cadmium. D. Red.

LXXV.

Ueber die Indigsäure und ihren Zusammenhang mit dem Salicin.

Von

R. F. MARCHAND.

Diese Untersuchung über die Indigsäure war zu einer Zeit begonnen, als die von Dumas ausgeführte nur oberflächlich bekannt geworden war. Seitdem hat Dumas in seiner Abhandlung über den Indigo *) die Thatsachen ausführlich mitgetheilt, welche ihn veranlassten, die bisherigen Ansichten über die Zusammensetzung der Indigsäure mit denen zu vertauschen, welchen er in diesem Augenblicke huldigt; jedoch wird es nicht überflüssig erscheinen, wenn ich gleichfalls den Chemikern die Resultate meiner Untersuchung über dieselbe Substanz übergebe.

Die Darstellung der Säure ist die von Buff angegebene, welche von Liebig etwas modificirt wurde. Es ist gut, eine *sehr schwache* Salpetersäure und reines, durch die Küpe gewonnenes Indigblau anzuwenden. Oft gelingt es schwer, die Säure von einer stark anhaftenden gelben Substanz zu befreien, und eben so begleitet sie oft Pikrinsalpetersäure sehr hartnäckig. Durch Zersetzung kochender Baryt-, Kali- und Bleisalzlösungen mittelst concentrirter Schwefelsäure erhält man die Substanz bald sehr rein.

Indigsäure.

Die krystallisirte Indigsäure enthält Wasser, welches zum Theil durch Erhitzung ausgetrieben werden kann. Es ist schwer, den Wassergehalt, den sie dabei abgiebt, genau zu bestimmen, indem die Säure selbst flüchtig genug ist, um in geringen Mengen dabei zu sublimiren.

0,7495 Gr. krystallisirte Säure verloren bei 150° im luftleeren Raume 0,087 Gr. = 11,6%.

1,498 Gr. verloren bei 120° ebenfalls im luftleeren Raume 0,161 Gr. = 10,75%.

Indessen besteht, wie gesagt, dieser Verlust nicht allein

*) Dies. Journ. XXIV. 211.

aus Wasser. Die auf diese Weise getrocknete Säure wurde analysirt.

0,321 Gr., bei 230° getrocknet, gaben 0,540 Gr. $\dot{C}$, 0,080 $\dot{H}$,
45,88% C, 2,76% H.

0,453 Gr., bei 150° getrocknet, gaben 0,752 $\dot{C}$, 0,12 $\dot{H}$,
45,27% C, 2,94% H.

0,501 Gr. gaben bei 0° C. und 758 Mm. B. 30 Cb.C. Stickgas = 7,69% N.

Daraus folgt für die bei 150° und 230° getrocknete Säure dieselbe, und zwar folgende Zusammensetzung, welche mit den von Dumas gefundenen Zahlen übereinstimmt, wenn man dieselben auf das Atomgewicht 75 für den Kohlenstoff, 6,25 für den Wasserstoff und 87,5 für den Stickstoff berechnet.

	1.	2.
C =	45,88	45,27
H =	2,76	2,94
N =	7,69	7,69
O =	43,67	44,10
	100,00	100,00.

Diess stimmt mit der von Dumas aufgestellten Formel überein, $C_{14}H_{10}N_2O_{10}$, welche auch durch Untersuchung der indigsauren Salze bestätigt wird. Diese giebt nämlich:

14 C =	1050,0	45,90
10 H =	62,5	2,73
2 N =	175,0	7,65
10 O =	1000,0	43,72
	2287,5	100,00.

Die krystallisirte Säure enthält 3 At. Wasser, von denen 2 At. abgegeben werden, wenn sie bis auf 150° und darüber erhitzt wird. Das dritte Atom wird erst bei der Vereinigung mit Basen ausgeschieden. Der Verlust, welcher beim Erhitzen der Säure gefunden wird, besteht, wie gesagt, nicht allein in Wasser und fällt daher immer ein wenig zu hoch aus. In der Zusammensetzung $C_{14}H_8N_2O_9 + 3\dot{H}$ sind 2 At. Wasser 8,94% $\dot{H}$.

Dass die oben angegebene Formel die richtige für die krystallisirte Säure ist, ergiebt sich aus der Analyse derselben.

0,512 Gr. gaben:

0,489 Gr. C und 0,101 Gr. H,
42,74% C — 3,57% H.

Diess stimmt mit der Formel $C_{14}H_8N_2O_2 + 3aq.$ überein:

14C	= 1050,0	41,79 *)	42,74
14H	= 87,5	3,48	3,57
2N	= 175,0	6,96	
12O	= 1200,0	47,77	
	2512,5	100,00.	

Einer trocknen Atmosphäre längere Zeit ausgesetzt, verliert die krystallisirte Indigsäure ebenfalls 2 Aeq. Wasser und hat dann die Zusammensetzung $C_{14}H_8N_2O_2 + aq.$ Eine solche Säure, welche einige Monate der Einwirkung der trocknen Luft ausgesetzt war, wurde analysirt und folgendermaassen zusammengesetzt gefunden:

0,338 Gr. gaben:

0,397 Gr. C und 0,059 Gr. H,
25,49% C — 2,75% H.

Sie hatte also genau die Zusammensetzung der bis zu 150° erhitzten Säure.

Von den Salzen der Indigsäure habe ich folgende untersucht.

1) *Indigsaures Ammoniak.*

Dieses Salz wird in ausgezeichnet schönen Krystallen erhalten, wenn man die heisse Lösung desselben langsam erkalten lässt.

Bei der Zerlegung des Salzes bekam ich dasselbe Resultat wie Dumas.

0,503 Gr., bei 120° C. getrocknet, gaben:

0,771 Gr. C und 0,184 Gr. H,
41,80% C — 4,06% H.

0,587 Gr., bei 12° C. und 750 Mm. B., gaben:

71 Cb.C. N = 14,34% N.

*) Der Ueberschuss im Kohlenstoffe, welcher 1 p.C. beträgt, ist durch die Bildung der salpetrigen Säure bei der Verbrennung bedingt worden, da bei derselben kein metallisches Kupfer vorgelegt und die Verbrennung sehr schnell ausgeführt wurde. Bei den obigen Analysen fand diess nicht statt.

Daraus folgt für das Ammoniaksalz $C_{14}H_8N_2O_9 + N_2H_6O$.

14 C =	1050	42,0	41,80
16 H =	100	4,0	4,06
4 N =	350	14,0	14,34
10 O =	1000	40,0	39,80
	2500	100,0	100,00.

Erhitzt man das trockne Salz, so giebt es zuerst Ammoniak ab und bald darauf sublimirt freie Indigsäure.

2) Indigsaures Silberoxyd.

Durch Vermischen des indigsauren Ammoniaks mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen dicken gelben Niederschlag, welcher aus indigsaurem Silberoxyd besteht. In kochendem Wasser wird es ziemlich leicht gelöst.

Das Salz effloreseirt beim Abdampfen der Auflösung etwas, setzt sich jedoch meist in strohgelben Krystallen, die sich sternförmig vereinigen, ab; am Lichte werden sie, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, braun. Beim Erhitzen detonirt das Salz nicht, sondern wächst baumförmig aus, eine grosse Vegetation von Kohlensilber bildend, welches nachher zu reinem Silber verbrennt.

Dieses Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser.

0,3465 Gr. gaben 0,1275 Gr. metallisches Silber oder 36,80% Ag.

0,339 Gr. gaben:

0,3605 Gr. Ċ und 0,047 Gr. Ḣ,

29,00% C — 1,54% H.

0,536 Gr. gaben bei 20° C. und 756 Mm. B. 21 Cb.C.M = 4,45% N.

Daraus folgt die von Dumas angegebene Zusammensetzung für dieses Salz.

14 C =	1050	28,97	29,00
8 H =	50	1,38	1,54
2 N =	175	4,82	4,45
10 O =	1000	27,59	28,21
1 Ag =	1351	37,24	36,80
	3626	100,00	100,00.

Diese beiden Salze sind die einzigen, welche früher unter-

macht werden sind. Die über die Bleisalze bekannt gewordenen Thatsachen sind in der That nur sehr unvollständig. Da Buff sehr bestimmt sagt, es sei ihm nicht gelungen, die Säure mit den Basen in bestimmten Verhältnissen zu verbinden, so befürchtete ich, es möchte vergeblich sein, noch andere Salze als die beschriebenen darzustellen zu suchen, fand jedoch sehr bald, dass mehrere derselben sich sehr gut erhalten liessen.

3) Indigsaure Baryterde.

Durch Kochen der aufgelösten Indigsäure mit kohlensaurer Baryterde erhält man unter Entwickelung von Kohlensäure dieses Salz, welches sich beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit in schönen glänzenden Nadeln absetzt, welche büschelförmig vereinigt sind. In kaltem Wasser sind sie schwierig, gar nicht in Alkohol und Aether löslich. War die angewandte Säure nicht rein, so bleibt mit dem überschüssig hinzugesetzten kohlensauren Baryt ein gelbes pulverförmiges Salz zurück, welches die fremden Bestandtheile hartnäckig zurückhält. Schon bei schwacher Glühhitze, viel eher als das pikrinsalpetersaure Salz, zersetzt sich die Verbindung ohne Detonation und mit ausserordentlich starkem Aufblähen und Auswachsen einer sehr kohlehaltigen Masse; diese ist sehr pyrophorisch, entzündet sich, an die Luft gebracht, sogleich und verbrennt zu kohlensaurer Baryterde. Das Salz enthält 5 At. Krystallwasser, von denen 4 At. bei 200° C. abgegeben werden. Das letztere wird erst unter Zersetzung des Salzes entwickelt. Die Erscheinung ist eben so wie bei dem pikrinsalpetersauren Baryt.

0,702 Gr. des krystallisirten Salzes gaben bei 200° C. 0,089 Gr. aq. oder 12,67% Ḣ. Eine geringe Menge Säure war gleichfalls sublimirt.

0,426 Gr. des krystallisirten Salzes gaben:

0,166 S̈ Ba oder 0,10892 Ba = 25,57% Ba.

0,613 Gr. des bei 200° C. getrockneten Salzes gaben:

0,281 Gr. S̈ Ba oder 0,1844 Ba = 30,01% Ba.

0,931 Gr. desselben Salzes lieferten, bei 210° C. getrocknet:

0,433 Gr. S̈ Ba oder 0,2854 Ba = 30,66% Ba.

Hierbei fand eine geringe Einmischung des basischen Salzes statt.

Die Verbindung besteht also im krystallisirten Zustande aus:

1 At. Säure	2175,0	58,87		
1 — Baryt	956,9	25,90	25,57	
5 — Wasser	562,5	15,23		
	3694,4	100,00		
4 — Wasser =	12,18	12,67.		

Das bei 200° C. getrocknete Salz besteht aus:

1 At. Säure	2175,0	67,05		
1 — Wasser	112,5	3,46		
1 — Baryt	956,9	29,49	30,01	30,66
	3244,4	100,00.		

Durch Kochen mit Baryterdehydrat oder durch anhaltendes Erhitzen wird ein basisches Salz mit doppelter Menge an Basis erhalten.

Auch Buff hat dieses Salz im basischen Zustande untersucht *), und zwar auf die Weise dargestellt, dass er das neutrale Salz durch Ammoniak fällte. Dabei schlägt sich ein hellgelbes, dem chromsauren Bleioxyd sehr ähnliches, in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem auflösliches Salz nieder, in welchem Buff einmal 69,9% Th. Baryterde mit 100 Th. Säure und das andere Mal 70 Th. Baryterde verbunden fand.

Dieselben Zahlen fand ich gleichfalls, nämlich 70,23 Th. und 70,32 Th. Baryterde mit 100 Th. Säure und Wasser vereinigt, oder 41,25% und 41,28%; daraus folgt für das basische Salz die Zusammensetzung:

1 At. Säure	2175,0	46,77
2 — Baryt	1913,8	41,14
5 — Wasser	562,5	12,09
	4651,3	100,00.

In seiner ersten Abhandlung über die Indigsäure giebt Buff an **), dass in dem Barytsalze 23,12% Baryt enthalten seien; die Verbindung nähert sich dem neutralen Salze, ist jedoch wohl nicht ganz rein von fremden Beimengungen gewesen.

4) *Indigsaures Kali.*

Vermischt man die freie Indigsäure mit der wässrigen Auf-

*) Schweigger's Journ. LIV. 172.
**) Ebendas. LI. 49.

lösung von kaustischem Kali, so färbt sich dieselbe, wenn die angewandte Säure nicht ganz rein ist, braun, und beim Abdampfen erstarrt die Masse zu einem seidenglänzenden Krystallgewebe, welches, mit kaltem Wasser ausgewaschen und ausgepresst, hellgelbe Krystalle von indigsaurem Kali liefert. Aus der Mutterlauge wie aus dem krystallisirten Salze erhält man durch Vermischen mit Schwefelsäure sehr schöne weisse Indigsäure.

Das Kalisalz hat, sorgfältig dargestellt, eine ganz constante Zusammensetzung, hält jedoch, nicht gut ausgewaschen, oft eine grosse Menge Kali zurück. Es ist in Alkohol löslich, leicht in kochendem, schwieriger in kaltem Wasser; im krystallisirten Zustande ist es wasserfrei.

0,469 Gr. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,185 Gr. SK oder 21,32% KO.

Dies stimmt genau überein mit der Formel:

1 At. Indigsäure	2175,0	78,67
1 — Kali	589,9	21,33
	2764,9	100,00.

Baff fand 23% KO in dem Salze; offenbar hing demselben noch etwas Kali an.

Aus den angeführten Thatsachen ergiebt sich also, dass die Indigsäure die Zusammensetzung $C_{14}H_6N_2O_6 + H_2O$ und das Atomgewicht 2175 besitzt.

Es war nun noch übrig, den Zusammenhang der Indigsäure mit anderen Verbindungen aufzusuchen und diesen isolirt stehenden Körper auf andere Reihen zurückzuführen. Die Formel der Indigsäure erinnert sogleich an die Salicylreihe, und auch Gerhardt hat schon darauf aufmerksam gemacht, dass sie dieselbe sei wie die Salicylsalpetersäure (Nitrosalicylsäure)*).

Ich beschäftigte mich damit, zu untersuchen, ob diese Identität beider Substanzen nur eine formelle, oder eine wirkliche sei.

Es schien mir hierbei zugleich nicht überflüssig, die Formeln für die Salicylverbindungen zu revidiren, indem sie wohl möglicher Weise durch das neue Kohlenstoffatomgewicht

*) Dies. Journ. XXV. 256.

eine geringe Modification erleiden könnten. Ausserdem erinnere ich daran, dass für das Salicin selbst zwei verschiedene Formeln angenommen werden, die gewöhnliche, durch Piria, Mulder, Erdmann und mich vertheidigte, und die, welche Liebig aufgestellt hat; erstere ist $C_{21}H_{28}O_{11}$, diese $C_{42}H_{58}O_{22}$. Die Analyse ist im Stande, über die Richtigkeit dieser Formeln zu entscheiden.

1.			2.		
C_{21}	= 1575	55,26	C_{42}	= 3150,0	55,14
H_{28}	= 175	6,14	H_{58}	= 362,5	6,35
O_{11}	= 1100	38,60	O_{22}	= 2200,0	38,51
	2850	100,00		5712,5	100,00

0,555 Gr. Subst. gaben 1,114 $\dot{C}$ und 0,322 $\dot{H}$,
54,74% C 6,45% H.

0,6515 — — — 1,29925 $\dot{C}$ — 0,37375 $\dot{H}$,
54,38% C 6,37% H.

0,71335 — — — 1,424 $\dot{C}$ — 0,404 $\dot{H}$,
54,44% C 6,29% H.

0,7915 — — — 1,5835 $\dot{C}$ — 0,4435 $\dot{H}$,
54,56% C 6,22% H.

0,283 — — — 0,567 $\dot{C}$ — 0,160 $\dot{H}$,
54,65% C 6,28% H.

Auf meine Bitte führte Erdmann eine Analyse der Substanz aus und fand:

0,555 Gr. lieferten 1,117 Gr. $\dot{C}$ und 0,3175 Gr. $\dot{H}$,
54,88% C 6,35% H.

Es ist also in allen Fällen der Kohlenstoffgehalt geringer als in den oben angeführten Formeln.

Ich verglich jetzt die früheren Analysen mit den jetzt ausgeführten und fand, dass sie mit diesen völlig übereinstimmen, wenn man die Resultate nach der berichtigten Zusammensetzung der Kohlensäure berechnet.

Piria *).

Substanz.	Kohlens.	Wasser.	C.	H.
0,406 Gr. gaben	0,817	0,223	54,88	6,36
0,371 —	0,738	0,214	54,25	6,39
0,276 —	0,554	0,160	54,74	6,43.

*) Dies. Journ. XVII. 242.

Marchand *).

Substanz.	Kohlens.	Wasser.	C.	H.
0,368 Gr. gaben	0,739	0,206	54,76	6,22
0,562 —	1,120	0,311	54,44	6,14.

Erdmann, Otto **).

Substanz.	Kohlens.	Wasser.	C.	H.
0,8505 —	1,700	—	54,45	—

Otto.

Substanz.	Kohlens.	Wasser.	C.	H.
0,746 —	1,490	0,430	54,47	6,39
0,7765 —	1,452	0,418	54,50	6,33
0,7305 —	1,460	0,422	54,51	6,41.

Mulder †).

Substanz.	Kohlens.	Wasser.	C.	H.
0,384 —	0,762	0,214	54,13	6,19
0,594 —	1,190	0,337	54,63	6,30.

Diesen gefundenen Werthen entspricht am nächsten die Formel $C_{28}H_{38}O_{15}$. Diese giebt:

C_{28}	= 2100,0	— 54,72
H_{38}	= 237,5	— 6,19
O_{15}	= 1500,0	— 39,09
	3837,5	100,00.

Diese Formel läst sich sehr leicht mit allen dem Salicin verwandten Verbindungen in Uebereinstimmung bringen, mit dem Rufin, Rutilin, dem Salicylhydrür (salicyliger Säure) u. s. w. Diese besteht, nach Piria's Analyse aus $C_{14}H_{12}O_4$. Wir haben also

$$C_{28}H_{38}O_{15} = 2(C_{14}H_{12}O_4) + 7H_2O.$$

Die Umwandlung des Salicins in die Salicylreihe wird daraus sehr ersichtlich. Schon die Destillation des Salicins reicht hin, um das Salicylhydrür zu erhalten, eine Bemerkung, welche auch Gerhardt gemacht hat. Unter den Destillationsproducten, welche sehr verschiedenartiger Natur sind, findet sich in nicht sehr grosser Menge eine ölige Substanz, welche, noch einmal der Destillation unterworfen, ein schweres gelbes, stark nach Salicylwasserstoff riechendes Oel darstellt, dessen Siede-

*) Ebend. 307.

**) Ebend. 305.

†) Ebend. 299.

punct über 250°C. liegt. Es enthält viel mehr Kohlenstoff als das Salicylhydrür und ist nicht Phenylhydrat.

0,190 Gr. gaben:

0,506 Gr. C und 0,117 Gr. H,
72,60% C — 6,84% H.

Will man eine chemische Formel daraus ableiten, so stimmt diese mit der folgenden überein: $C_{19}H_{22}O_4$, oder mit dieser: $C_{14}H_{16}O_3$. Sie geben beide:

C_{19} =	1425,0	72,65	C_{14} =	1050	72,41
H_{22} =	136,5	6,95	H_{16} =	100	6,89
O_4 =	400,0	20,40	O_3 =	300	20,70
	1961,5	100,00		1450	100,00.

Wenn man das Oel mit Kali vermischt, so scheidet sich Salicylkalium ab, es enthält also wirklich Salicylwasserstoff; nimmt man an, dass der ganze Sauerstoffgehalt des Oeles auf den Salicylwasserstoff zu rechnen sei, so findet man:

$C_{19}H_{22}O_4$ oder C_{14} H_{16} O_3 +
$C_4\frac{2}{3}$ $H_5\frac{1}{3}$ O_1
$C_{18}\frac{2}{3}H_{21}\frac{1}{3}O_4$
$C_{14}H_{12}O_4$ C_{14} H_{12} O_4
C_5H_{10} $C_4\frac{2}{3}$ $H_9\frac{1}{3}$.

Es verhält sich also der Wasserstoff zu dem Kohlenstoffe wie 9:1, was auch die procentische Berechnung nachweist.

Man kann daher die Zerlegung des Salicins durch die Hitze sich ganz einfach durch folgendes Schema verdeutlichen:

1 At. Salicin $C_{28}H_{38}O_{15}$ zerfällt in
1 — Salicylhydrür $C_{14}H_{12}O_4$
10 — $\frac{1}{2}$CH $C_{10}H_{20}$
3 — Wasser H_6 O_3
4 — Kohlensäure C_4 O_8
$C_{28}H_{38}O_{15}$.

Die Reaction tritt zwar nicht so einfach auf und namentlich wird eine beträchtliche Menge Kohle dabei ausgeschieden, jedoch kann diess sehr leicht durch die schon eingetretene Zersetzung der neu entstandenen Producte herbeigeführt werden.

Diese Methode, den Salicylwasserstoff darzustellen, ist keine vortheilhafte, man hat geringe Ausbeute und überdiess ein nicht reines Product. Die von Piria angegebene und von

ttling modificirte Vorschrift habe ich sehr empfehlenswerth gefunden. Nach dieser bereitet man ein Gemisch von 3 Th. alicin, 3 Th. saurem chromsaurem Kali, 4½ Th. englischer chwefelsäure und 36 Th. Wasser. Ich setze, nachdem 20 Th. Wasser abdestillirt sind, noch einmal 20 Th. Wasser hinzu und ie noch eine ziemlich beträchtliche Ausbeute bei dieser zwei- n Destillation. Ettling hat ohne Zweifel in seiner Behaup- ng Recht, dass die Erzeugung des Salicylhydrürs nicht durch e Saliretinbildung eingeleitet werde, sondern erst während der estillation des Gemenges stattfinde *).

Das auf diese Weise dargestellte Salicylhydrür besitzt die kannten Eigenschaften. Bei der Analyse gaben:

0,288 Gr. 0,7250 Gr. Ċ und 0,1350 Gr. Ḣ,
68,65% C — 5,20% H.

Diess entspricht der Formel $C_{14}H_{12}O_4$:

14 C	=	1050	68,85
12 H	=	75	4,91
4 O	=	400	26,24
		1525	100,00.

Es wird also dadurch die Piria'sche Formel völlig bestätigt

Um die Salicylsäure darzustellen, schmelze ich das Kalium- licylür mit einem Ueberschusse von kaustischem Kali zusam- n, wobei die gelbe Masse anfangs tiefgelb, sodann schön ochroth, endlich grünlich-gelb und fast weiss wurde, un- r fortwährender lebhafter Wasserstoffentwickelung. Die daraus geschiedene schneeweisse Säure wurde der Analyse un- rworfen.

0,301 Gr. gaben:

0,666 Gr. Ċ und 0,122 Gr. Ḣ,
60,34% C — 4,50% H.

Daraus folgt die Piria'sche Formel $C_{14}H_{12}O_6$:

14 C	=	1050	60,87
12 H	=	75	4,34
6 O	=	600	34,79
		1725	100,00.

Die Säure wurde destillirt. Dabei bildete sich ein flüch-

*) Ann. der Pharm. XXXV. 259.

ölige Oel, welches keine Phenylverbindung zu sein schien, sehr süss schmeckte, zum Theil in Wasser löslich war und grosse Aehnlichkeit mit dem Benzin hatte. Diese Säure, der der Geruch dieser Substanz sehr hartnäckig anhing, gab bei der Analyse:

$$0{,}376 = 152\,\dot{H},\ 844\,\ddot{C} = 4{,}49\ H,\ 61{,}22\ C.$$

Der geringe Kohlenstoffüberschuss rührt offenbar von der anhängenden fremden Substanz her.

Piria konnte auf keine andere als die angegebene Weise die Salicylsäure erzeugen; sie lässt sich indessen sehr leicht aus dem Salicin selbst durch Schmelzen desselben mit einem grossen Ueberschusse an kaustischem Kali erhalten. Gerhardt hat nach dieser Methode gleichfalls die Säure erhalten. Man muss die Operation in einer geräumigen silbernen Schale vornehmen, da die Masse beträchtlich steigt, und sie fortwährend umrühren, um ein Anbrennen am Boden zu verhindern. Ich habe es vortheilhaft gefunden, das Salicin mit dem geschmolzenen kaustischen Kalihydrat durcheinander zu rühren und die braune Masse unter fortwährendem Umrühren lange zu erhitzen, doch nicht so lange, bis sie keine Blasen mehr warf und ganz weiss geworden war, denn es zersetzt sich dann ein grosser Theil der schon gebildeten Säure wieder und die Ausbeute wird nur gering.

Auf ½ Pfd. Salicin habe ich 2½ Pfd. Kali angewandt; der Ueberschuss von Kali beschleunigt die Reaction, ohne die Ausbeute zu beeinträchtigen. Ist zu wenig Kali verhanden, so bildet sich Salicylhydrür und ein braunes Harz.

Die auf diese Weise dargestellte Säure wurde gleichfalls der Analyse unterworfen.

0,328 Gr. gaben:

$$0{,}727\ \ddot{C} \text{ und } 0{,}137\ \dot{H},$$
$$60{,}44\%\ C \ —\ 4{,}64\%\ H.$$

Ist die Säure durch anhängendes Harz noch braun gefärbt, so fällt ihr Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt höher aus. Es ist also dieselbe Substanz wie die aus dem Salicylhydrür bereitete Salicylsäure.

Das Silbersalz dieser Säure fand ich wie Piria zusammengesetzt:

0,302 Gr. gaben 0,134 metallisches Silber oder 44,3% Ag, oder 47,5 AgO, nach der Berechnung 47,37.

Behandelt man diese Salicylsäure mit starker Salpetersäure, so geht sie sogleich beim Erwärmen, indem sie sich tiefgelb färbt, in Pikrinsalpetersäure über. Die Reaction ist sehr heftig, und ausser den entweichenden Gasarten bildet sich keine andere Substanz als diese Säure.

Obgleich die Eigenschaften der Säure durchaus mit denen der Pikrinsalpetersäure übereinstimmten, so analysirte ich dieselbe doch, um jeder Täuschung zu entgehen, und fand folgende Zusammensetzung für die krystallisirte Substanz:

0,445 Gr. gaben:

0,513 Gr. C und 0,062 Gr. H,

31,38% C — 1,54% H.

0,500 Gr. gaben 80,5 Cb. C. Stickstoff bei 19,5° C. und 770 Mm. B., oder 18,60% N.

0,452 Gr. gaben 73 Cb. C. N bei 752 Mm. B. u. 18° C., oder 18,65% N *).

Diess stimmt völlig mit der Zusammensetzung der reinen krystallisirten Pikrinsalpetersäure.

			Gef.
12 C =	900,0	31,44	31,38
6 H =	37,5	1,31	1,54
6 N =	525,0	18,34	18,60
14 O =	1400,0	48,91	48,48
	2862,5	100,00	100,00.

Erhitzt man indessen die Salicylsäure nur mit sehr verdünnter Salpetersäure sehr gelinde, so findet eine höchst unbedeutende Gasentwickelung statt und nach wenigen Augenblicken hat sich die Salicylsäure verändert. Mit Eisenoxydsalzen gab sie eine violette Färbung, welche jetzt in eine blutrothe Farbe umgewandelt ist, die sogleich an die Färbung der Indigsäure erinnert. Die Krystallisation der in kochendem Wasser gelösten und erkalteten Säure ist gleichfalls die der Indigsäure. Die Analyse wies die Identität sogleich nach:

0,183 Gr. der bei 150° getrockneten Säure gaben:

0,811 Gr. C und 0,122 Gr. H,

45,88% C — 2,81% H.

0,401 Gr. gaben bei 0° C. u. 758 Mm. B. 24,5 Cb. C. N = 7,70% N.

*) Von Erdmann analysirt.

Die krystallisirte Säure gab dieselben Resultate, wie sie die Formel $C_{14}H_8N_2O_9 + 3$ aq. erfordert.

0,416 Gr. gaben:

0,632 Gr. Ċ und 0,134 Gr. Ḣ,

41,43% C — 3,57% H.

Die mit kohlensaurem Baryt gekochte Säure gab ein Barytsalz, welches, bei 140° getrocknet, 30,56% Ba gab; 1,398 Gr. lieferten nämlich 0,654 Gr. schwefelsaure Baryterde.

Die Formel der Indigsäure ist also in der That die der Nitrosalicylsäure; beide Säuren sind identisch.

Das Indigblau tritt also hier in eine nahe Beziehung zur Salicylreihe, eine Verwandtschaft, welche Dumas schon angedeutet hat und welche noch weiter ausgedehnt werden wird. Dass die Pikrinsalpetersäure eben so wenig wie das Anilin zum Typus des Indigblau's gehöre, habe ich schon früher darzustellen gesucht *) und in der Entdeckung der Identität der Nitrophenissäure mit der Pikrinsalpetersäure **) eine Stütze dieser Ansicht erhalten.

LXXVI.

Verfahren zur Bestimmung des wahren Indigogehaltes im käuflichen Indigo.

Von

Dr. S. L. DANA.

(Athenäum 1841. p. 647.)

Dr. Dana schreibt vor, man solle 10 Gran Indigo zu einem unfühlbaren Pulver zerreiben und wenige Minuten in einer Florentiner Flasche in 2½ Unz. einer Lösung von kohlensaurem Natron, die an Twaddle's Hydrometer 30—35° zeigt, kochen, darnach 8 Gran krystallisirtes Chlorzinn hinzuthun und eine Stunde kochen; man erhält eine schöne gelbe Indiglösung. Man nimmt das Gefäss von der Lampe und schüttet von einer Lösung von 50 Th. chromsauren Kali's in 4000 Th. Wasser

*) Dies. Journ. XXIII. 367.

**) Ebendas. XXV. 424.

so viel zu, als im Wassermaasse 500 Gran beträgt. Dadurch wird das Indigblau mit einer Spur von Indigroth niedergeschlagen, während die anderen Bestandtheile aufgelöst bleiben. Nun filtrire man den Niederschlag durch ein doppeltes gewogenes Filter, wasche die Masse mit Salzsäure, die durch 3 Th. heissen Wassers verdünnt ist, darnach mit heissem Wasser, bis reines Wasser durchgeht, trenne, trockne und wäge die Filter, bemerke das Gewicht des Niederschlages und verbrenne die Filter einzeln. Der Unterschied der beiden Aschen ist die im Indigo enthaltene Kieselerde, welche, von dem Gewicht des Niederschlages abgezogen, das des reinen Indigo liefert.

Hr. Walter Crum, der das Obige mittheilt, fügt hinzu: Kohlensaures Natron mit Zinnchlorür löst Indigo auf, aber so langsam, dass er zweifelt, ob alle 10 Gran diese Einwirkung erleiden. Er vermuthet, dass Hr. Dana Sodaasche meint, welche eine beträchtliche Menge kaustisches Natron enthält, aber eine viel schwächere Lösung von kaustischem Natron würde dem Zwecke entsprechen.

LXXVII.

Chemische Untersuchung des Oeles aus der Leber von Raja clavata und Raja batis.

Von

GIRARDIN und PREISSIER.

(Compt. rend. Avril 1840. p. 618.)

Das Oel der Stockfischleber (der gewöhnliche sogenannte Lebertbran) und der Rochenleber wird schon seit langer Zeit im nördlichen Europa, besonders in Bulgien und Holland, gegen Gicht und Rheumatismus, Skrofeln und Rachitis angewandt. Man hat dieselben auch äusserlich als Hautreizmittel gegen Hüftgelenkschwindsucht gebraucht. Die Societät der Wissenschaften zu Utrecht hat 1823 als Preisaufgabe verschiedene Fragen über das Stockfischleberöl gestellt und eine chemische Analyse verlangt.

Dr. Kopp aus Hanau vermuthete zuerst die Anwesenheit von Jod in dieser letztern Oelsorte, und Hopfer de Orme,

Apotheker in derselben Stadt, bestätigte wirklich 1837 die Wahrheit dieser Vermuthung. Hausmann kam seinerseits zu gleicher Zeit auf dieses Resultat (*Ann. d. Pharm. XXI. 73 u. XXII. 170*). Seitdem haben Leopold Gmelin 1840 (*Ann. d. Pharm. XXXI. 321*) und W. Stein 1841 (*Journ. f. prakt. Chemie XXI. 308*) diese Entdeckung durch neue Versuche bestätigt, und nach Gmelin findet sich in der Stockfischleber das Jod als Jodkalium; keiner der genannten Chemiker hat übrigens bestimmt, in welcher Menge das Jod in dieser Oelart sich findet.

Das Rochenleberöl, welches dieselben heilenden Eigenschaften zu haben scheint wie Stockfischleberöl und diesem sogar von einigen Aerzten Belgiens und Nordfrankreichs vorgezogen wird, ist noch nicht chemisch untersucht worden. Die Gelegenheit, diess zu thun, wurde uns durch unsern Collegen, Dr. Vingtrinier, geboten, der als Oberarzt der Gefängnisse zu Rouen dieses Oel seit einigen Jahren in seiner Praxis anwendet und vortreffliche Resultate damit gewonnen hat. Das Studium dieses Oeles erschien uns um so nothwendiger, da, weil es weniger widerlich einzunehmen ist als Stockfischöl, die Vertauschung beider in der medicinischen Praxis ein wirklicher Vortheil sein würde. Das Rochenöl, welches wir untersuchten, war uns von Dr. Vingtrinier zugesandt, der es selbst zubereitet hat, indem er die Rochenleber in Wasser kochte. Das Oel schwimmt dann bald auf der Oberfläche des Wassers, man giesst es ab und reinigt es durch Stehenlassen und abermaliges Abgiessen.

Eigenschaften des Rochenleberöles.

Dieses Oel hat eine hellgelbe Farbe, sein Geruch erinnert an den des Wallfischthrans oder Sardellenöles.

Seine Dichtigkeit ist 0,928; es röthet Lakmuspapier nicht.

Giebt man es der Berührung mit der Luft Preis, so setzt es eine weisse feste Masse ab; trennt man es von diesem Stoffe durch Filtration, so liefert das geklärte Oel bald eine neue Quantität. Nach 4 oder 5 Filtrationen trübt sich das Oel nicht mehr merklich, es ist dann viel heller geworden und sein Geruch ist weniger streng.

Diese weisse, vom Rochenleberöl abgesetzte Materie ist

dieselben Eigenschaften wie die, welche sich aus dem käuflichen Wallfischthran absetzt. Wir nehmen uns eine genaue Untersuchung derselben vor, denn bis jetzt ist man mit ihrer Natur noch völlig unbekannt.

Das Rochenöl giebt nichts an Wasser ab. 100 Gr. Alkohol von 89° lösen bei einer Temperatur von +10° nur 1,5 Gr. Oel; dieselbe Menge Alkohol löst beim Kochen 14,5 Gr.

Es ist viel auflöslicher in Aether; 100 Th. kochender Aether lösen 88 Th. Oel, wovon beim Abkühlen sich die grössere Menge absetzt.

Chlorgas, welches die thierischen Oele von Wallfisch, Sardinen und Stockfisch so schnell dunkelbraun färbt, übt keine irgend ähnliche Einwirkung auf das Rochenleberöl. Dieses behält seine gelbe Farbe selbst nach halbstündiger Berührung mit einem Chlorstrome; es behält seinen Geruch, aber es setzt den festen weissen Stoff, von dem wir oben gesprochen haben, schneller ab.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Rochenöl hellroth; schüttelt man das Gemenge nach einer Viertelstunde, so nimmt es eine dunkel-violette Färbung an; das Stockfischöl nimmt durch Einwirkung von etwas kalter Schwefelsäure schnell eine schwarze Farbe an.

Salpetersäure verändert nicht merklich die Farbe des Rochenöles, während sie das Stockfischöl orangebraun färbt.

Geklärtes Rochenöl bildet mit kaustischem Kali eine weiche gelbliche, in Wasser sehr auflösliche Seife. Behandelt man die Auflösung mit Weinsäure, so schwimmen auf der Oberfläche feste Margarin- und Oleïnsäure. Die filtrirte Flüssigkeit enthält noch viel Oelsüss und Phocensäure von sehr unangenehmem Geruche.

In dem Rochenleberöl wie im Stockfischöl findet sich Jod als Jodkalium, aber in dem ersten der beiden Oele ist die Menge des Salzes grösser.

Wir haben verschiedene Wege eingeschlagen, um das Jod aus diesen beiden Oelen zu isoliren.

Mittelst eines lange Zeit das Oel durchstreichenden Stromes von Wasserdampf ist man nicht im Stande, ihm das Jodür, welches es enthält, zu entziehen.

Man kommt auch nicht zu einem bessern Resultate, wenn

man das Oel mit Alkohol zusammenrührt und beide mehrere Tage mit einander in Berührung lässt. Diese Umstände beweisen, dass das Jodür von dem Oel mit grosser Kraft festgehalten wird und dass wahrscheinlich die beiden Körper eine eigenthümliche Art von Verbindung bilden.

Löst man die Seife des Rochenöles in Wasser auf, zersetzt sie mit Säuren, filtrirt und dampft die Salzflüssigkeit bis zur Trockne ein, so giebt der Rückstand an rectificirtem Alkohol Jodkalium in solchen Mengen ab, dass es mittelst der Reagentien sehr gut zu bestimmen ist.

Folgendes Verfahren gelang uns am besten:

250 Gr. Rochenöl wurden durch einen Ueberschuss kaustischer Natronlauge von 25° verseift, wobei es erwärmt, aber nicht gekocht wurde, bis die Verbindung vollständig war, worauf Alles zur Trockne eingedampft wurde. Die Seife wurde mit Vorsicht in einem verschlossenen Tiegel verkohlt und gegen das Ende der Verkohlung so viel kohlensaures Ammoniak hinzugethan, als nöthig war, um den Ueberschuss an kaustischem Natron in dem Gemenge zu neutralisiren. Der kohlige Rückstand wurde mit kochendem Alkohol von 36° ausgezogen, und die alkoholischen Flüssigkeiten, zur Trockne eingedampft, liessen einen leichten Salzrückstand, der an der Luft zerfloss und aus reinem Jodkalium bestand.

Das Rochenöl gab uns 0,18 Gr. Jodkalium für's Litre, während das Stockfischöl nur 0,15 Gr. lieferte.

Das Stockfischöl, das wir zur Vergleichung behandelten, hatte einen widerlichen Geruch und eine dunkelbraune Farbe. Da aber von allen Arten Stockfischöl die dunkelste auch die jodreichste ist, wie Hausmann's und unsere Analysen zeigen, so kann man aus unseren Untersuchungen schliessen, dass das Rochenöl stets mehr Jod enthält als das Stockfischöl, und dass man es folglich im medicinischen Gebrauche vorziehen muss, um so mehr, da es für Auge, Mund und Nase viel angenehmer ist.

Da übrigens das Rochenöl keinen andern wirksamen Bestandtheil enthält als die, welche wesentlich die verschiedenen fetten Körper bilden, so unterliegt es keinem Zweifel, dass man seine therapeutische Kraft dem Jodkalium zuschreiben muss, wie gering auch die Menge dieses Salzes ist. Aber die grosse

Vertheilung des Jodürs in der Masse des Oeles, die besondere Verbindungsart, in der es sich befindet, müssen ausgezeichnet die Absorption durch die Gewebe erleichtern und können so mehr als die absolute Menge des Salzes zu den genannten Wirkungen, die das Oel auf die thierische Oekonomie ausübt, beitragen.

Nachschrift. Aus einem Litre des aechten Berger Leberthrans erhielt ich 0,165 Gr. Jodkalium. Da nun 100 Th. Jodkalium fast genau 76 Th. Jod enthalten, so sind in den 3 Sorten enthalten:

1 Litre.	*Gadus Morrhua.*	*Gadus M. aus Berg.*	*Raja.*
	0,114 Gr. Jod.	0,126 Gr. Jod.	0,137 Gr. Jod.

R. F. M'd.

LXXVIII.

Notiz über eine lösliche Verbindung, die sich durch Einwirkung des Kali's auf die unlösliche Verbindung von schwefelsaurem Eisenoxyd und Albumin bildet.

Von

LASSAIGNE.

(Journ. de chim. méd. Mai 1842. p. 261.)

Bei einer Untersuchung der Einwirkung von Kali auf die gallertartige Verbindung, welche entsteht, wenn man Albumin in eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd schüttet, sah ich, dass dieser Niederschlag, der eine Verbindung von Albumin und schwefelsaurem Eisenoxyd ist, wie ich 1840 in einer besondern Schrift gezeigt habe, sich in einem geringen Ueberschusse von Alkali leicht auflöst und eine Flüssigkeit bildet, die sich dunkel braungelb färbt. Diese neue Verbindung, welche nicht mehr den Tintengeschmack der Eisensalze besitzt, sondern einen leicht alkalischen und süsslichen, ist nicht mehr unmittelbar empfindlich gegen die Einwirkung von Cyaneisenkalium. Um in ihr die Anwesenheit von Eisenoxyd darzuthun, das sich wahrscheinlich im Zustande einer Doppelverbindung mit Kali und Albumin darin befindet, muss man einige Tropfen

Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure hinzuthun; dann wird die Verbindung blau und es bildet sich bald ein dunkelblauer flockiger Niederschlag.

Diese Eisenverbindung, welche ich als ein Albuminat von Eisen und Kali ansah, schien mir in Betracht der Proportion Eisenoxyd, welche sie enthält, mit Vortheil zur Bereitung eines Eisenoxydsirups angewandt werden zu können. Der Vorzug, den dieser Sirup vor den anderen hätte, bestände in der Abwesenheit jedes den Eisensalzen eigenthümlichen Geschmackes und darin, dass er der Oekonomie das Eisenoxyd mit einer assimilirbaren albuminös-alkalischen Flüssigkeit verbunden darbietet, welches daher leicht von den Verdauungsorganen absorbirt wird.

Diese Idee lege ich den Aerzten und Apothekern vor.

Die Bereitung eines Sirups mit dieser Verbindung könnte nach folgendem Verfahren vorgenommen werden.

Bereitung. Man nimmt 100 Gr. Eiweiss, schlägt sie mit eben so viel destillirtem Wasser zusammen und filtrirt die Albuminauflösung, um sie von den Flocken zu trennen, die sich nicht aufgelöst haben.

Man schüttet in diese Flüssigkeit 35 Cb.C. einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche am Aräometer 5° zeigt, dann bildet sich sogleich ein gelblich-weisser gelatinöser Niederschlag. Auf diesen Niederschlag giesst man 50 Cb.C. einer alkoholischen Kaliauflösung, welche 4% Kali enthält. Durch Umschütteln löst sich der Niederschlag allmählig auf und das Resultat ist eine Flüssigkeit von gelbbrauner Orangefarbe.

Um diese Flüssigkeit in einen Sirup zu verwandeln, löst man darin in der Kälte ihr anderthalbfaches Gewicht zerfossenen Zuckers auf und filtrirt durch einen Filtrirsack oder durch Josephpapier.

Nach dem Verhältnisse von schwefelsaurem Eisenoxyd, das in der Menge der Auflösung dieses Salzes enthalten war, das bei Bereitung des Sirups angewandt wird, enthalten 32 Gr. Sirup 0,039 Gr. wasserfreies Eisenoxyd.

Obgleich diese Menge Eisenoxyd geringer ist als die, welche in demselben Gewichte der Sirupe enthalten ist, die sich auf milchsaures Eisenoxyd gründen, so kann man sie doch leicht vermehren, wenn man es wünscht. Jedenfalls glaube ich, dass diese Auflösung ohne den zusammenziehenden Geschmack, den

Vertheilung des Jodürs in der Masse des Oeles, die besondere Verbindungsart, in der es sich befindet, müssen ausgezeichnet die Absorption durch die Gewebe erleichtern und können so mehr als die absolute Menge des Salzes zu den genannten Wirkungen, die das Oel auf die thierische Oekonomie ausübt, beitragen.

Nachschrift. Aus einem Litre des aechten Berger Lebertrans erhielt ich 0,165 Gr. Jodkalium. Da nun 100 Th. Jodkalium fast genau 76 Th. Jod enthalten, so sind in den 3 Sorten enthalten:

1 Litre.	*Gadus Morrhua.*	*Gadus M. aus Berg.*	*Raja.*
	0,112 Gr. Jod.	0,126 Gr. Jod.	0,137 Gr. Jod.

R. F. Md.

LXXVIII.

Notiz über eine lösliche Verbindung, die sich durch Einwirkung des Kali's auf die unlösliche Verbindung von schwefelsaurem Eisenoxyd und Albumin bildet.

Von

LASSAIGNE.

(Journ. de chim. méd. Mai 1842. p. 261.)

Bei einer Untersuchung der Einwirkung von Kali auf die gallertartige Verbindung, welche entsteht, wenn man Albumin in eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd schüttet, sah ich, dass dieser Niederschlag, der eine Verbindung von Albumin und schwefelsaurem Eisenoxyd ist, wie ich 1840 in einer besondern Schrift gezeigt habe, sich in einem geringen Ueberschusse von Alkali leicht auflöst und eine Flüssigkeit bildet, die sich dunkel braungelb färbt. Diese neue Verbindung, welche nicht mehr den Tintengeschmack der Eisensalze besitzt, sondern einen leicht alkalischen und süsslichen, ist nicht mehr unmittelbar empfindlich gegen die Einwirkung von Cyaneisenkalium. Um in ihr die Anwesenheit von Eisenoxyd darzuthun, das sich wahrscheinlich im Zustande einer Doppelverbindung mit Kali und Albumin darin befindet, muss man einige Tropfen

Säure übergeht, während das Salz dabei völlig ungelöst bleibt; erst später, wenn die Schwefelsäure ihre ursprüngliche Concentration wieder erlangt hat, zersetzt sich ein Theil des überchlorsauren Salzes. Da jedoch die Menge der angewandten Schwefelsäure viel zu gering ist, um die ganze Menge des überchlorsauren Kali's zu zerlegen, so geht die Entwickelung nur sehr langsam vor sich, indem ein Theil des Salzes sich durch die Hitze allein zerlegt und Sauerstoff und chlorsaures Kali liefert, welches sich in dem Medium, in dem es sich befindet, sehr leicht in Sauerstoff, Chloroxyd und selbst in Chlor zerlegt. Diese Gasarten entwickeln sich während der ganzen Dauer der Operation, und zu Ende derselben findet man in der Retorte eine grosse Menge des überchlorsauren Salzes unangegriffen. Man sieht daraus, dass der Zusatz des Wassers zu der Schwefelsäure unnütz und die Menge derselben zu gering ist. Folgendes Verfahren hingegen liefert eine vollständige Ausbeute.

Man bringt in eine Retorte 500 Th. fein gepulvertes überchlorsaures Kali, so viel als möglich frei von chlorsaurem, fügt 1000 Th. reine Schwefelsäure von 66° (1,848 spec. Gew.), die frei von Salpetersäure und nur mit 100 Th. destillirten Wassers vermischt worden ist. Wendet man diesen Wasserzusatz nicht an, so erhält man die Säure sogleich krystallisirt. An die Retorte bringt man eine Vorlage, welche mit kaltem Wasser umgeben ist; jedes Lutum durch Papier oder andere organische Substanzen muss man vermeiden, denn sonst entstehen fortwährend kleine Detonationen durch die Dämpfe der Säure. Will man ein Lutum anwenden, so ist dazu eins von Asbest zu empfehlen.

Hat das Salz sich durch Hülfe der Wärme gelöst und fängt die Ueberchlorsäure an, sich zu entwickeln, so muss man das Feuer mässigen, wenn man eine beträchtliche Verunreinigung durch Schwefelsäure vermeiden will. Am besten ist es, die Flüssigkeit niemals in's Sieden kommen zu lassen, dann geht sehr wenig Schwefelsäure mit über, da die Ueberchlorsäure schon bei 140° sich verflüchtigt. Ist der durchsichtige Rückstand in der Retorte farblos geworden und gehen die Tropfen sehr langsam über, trotz dem, dass die Temperatur nahe dem Siedepuncte der Schwefelsäure gekommen ist, so ist die Operation beendet. Man erhält auf diese Weise 300 Th. rohe Säure von

45° (1,455). Hat man zu schnell destillirt, so ist das spec. Gewicht der rohen, sehr schwefelsäurehaltigen Säure fast gleich dem der Schwefelsäure und die Quantität gleich der des angewandten Salzes.

Um die Säure von Chlor und Schwefelsäure zu reinigen, so schüttelt man sie mit einem kleinen Ueberschusse einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit frischgefälltem kohlensaurem Baryt so lange vermischt, bis alle Schwefelsäure gesättigt ist und sich sehr wenig überchlorsaure Baryterde gebildet hat. Die filtrirte, Silberoxyd und Baryt haltende Säure wird bei gelinder Hitze destillirt und das zuerst übergehende Wasser so lange für sich aufgefangen, bis durch Lakmuspapier das Uebergehen der Säure angezeigt wird. Je langsamer diese Destillation vor sich geht, desto weniger Wasser bleibt in der Retorte zurück und desto dichter wird die Säure. Es ist zweckmässig, die Vorlage mit Eis zu umgeben.

Man destillirt bis zur Trockne, ohne das zurückbleibende Silberoxyd- und Barytsalz zu zersetzen. Die erhaltene Säure ist rein, farblos und durchsichtig. Ihr spec. Gew. liegt zwischen 60—65° (1,717—1,824); sie ist ölig wie Schwefelsäure. Auf 500 Th. überchlorsaures Salz habe ich 150 Th. reine Säure erhalten.

LXXX.

Ueber die Bildung des Cyans.

Die Bedingungen, unter welchen sich das Cyan bilden kann, sind seit einiger Zeit viel sorgfältiger erforscht, so dass man zu den schon längere Zeit bekannten Erscheinungen, unter denen sich dieser Körper erzeugte, eine grosse Anzahl von neuen hinzuzufügen im Stande war.

Ueberall, wo sich Cyan bildet, geschieht diess, indem es sich mit anderen Stoffen vereinigt, mit Kalium, Eisen, Wasserstoff u. s. w.; freies Cyan erzeugt sich nicht. Es bildet sich also beim Glühen stickstoffhaltiger Kohle mit Alkalien, beim Erhitzen eines Gemenges von Salmiak und Kohle, auch Gra-

phit, mit Alkalien, wie schon Scheele bemerkt hatte *). Wird reines Stickgas über glühende Kohle geleitet, so wird dies nicht verändert, doch vermuthet schon Gmelin **), bei Gegenwart von Kali müsste sich Cyankalium erzeugen. Wählt man statt des Stickstoffes jedoch Ammoniak, so erhält man mit Leichtigkeit durch Zersetzung desselben und Einwirkung des Stickstoffes auf die Kohle bei Gegenwart von Wasserstoff Cyanwasserstoffsäure, welche sich um so leichter bildet, da sie Ammoniak vorfindet, mit dem sie sich zu sättigen im Stande ist. Trommsdorff, welcher diese Beobachtung machte, wie Clouet ***) und Bonjour †) ebenfalls, täuschte sich wie diese, indem er das erhaltene Product für Blausäure hielt, während es in der That blausaures Ammoniak ist. Vauquelin, Buchholz, Schrader ††) und Ittner †††) modificirten den Versuch ein wenig, indem sie ein Gemenge von Kohle, Salmiak und Kalk, oder besser noch Bleioxyd, statt des letztern anwandten und gleichfalls Blausäure erhalten zu haben glaubten.

Langlois ††††) hat das Verdienst, zuerst nachgewiesen zu haben, dass bei diesen Reactionen blausaures Ammoniak entsteht und zugleich ein Gas sich entwickelt, welches nicht, wie Clouet annahm, ein Gemenge von Stickgas, Kohlensäure und Kohlenwasserstoff sei, sondern vielmehr reines Wasserstoffgas, was übrigens auch schon Bonjour bemerkt hat.

Die Versuche von Langlois sind genau; wir haben sie wiederholt, mit demselben Erfolge, und haben auch bei der Zerlegung des blausauren Ammoniaks dieselbe Zusammensetzung für das Salz gefunden.

Zu derselben Zeit, als Langlois seine Versuche aus-

---

*) Scheele, sämmtl. Werke von Hermbstaedt, II. 345.

**) Handbuch I. 455.

***) *Ann. de chim. XI. 30* u. Crell's Annalen, 1796. I. 45.

†) Scherer's allgem. Journ. d. Chem. II. 621.

††) Ebendas. II. 626 u. 628.

†††) Geschichte der Blausäure.

††††) Dies. Journ. XXIII. 282.

führte, beschäftigte sich Kuhlmann mit demselben Gegenstande und gelangte zu folgenden Resultaten *):

„Meine Versuche, sagt Hr. Kuhlmann, über die Eigenschaften des Platinschwammes haben mich dahin geführt, folgende Sätze aufzustellen, welchen bis jetzt noch keine Thatsache gegenübersteht:

1) Alle flüchtigen Stickstoffverbindungen können, mit Luft, Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gase gemengt, unter dem Einflusse dieses Agens in Salpetersäure oder Untersalpetersäure umgewandelt werden.

2) Dieselben Verbindungen liefern, mit Wasserstoff oder einem wasserstoffhaltigen Gase gemengt, Ammoniak.

3) Alle flüchtigen Stickstoffverbindungen liefern endlich mit Kohlenwasserstoffen, oder, wenn die Stickstoffverbindung Wasserstoff enthält, mit Kohlenoxyd Blausäure oder blausaures Ammoniak; in Uebereinstimmung hiermit habe ich mit Ammoniak und Kohlenoxydgas blausaures Ammoniak erhalten, was sich aus der Gleichung

$$2CO + 2N_2H_6 = N_2C_2H_2, N_2H_6 + 2H_2O$$

erklärt. Dieses Resultat veranlasste mich, einen von Clouet angegebenen Versuch zu wiederholen, nämlich die Erzeugung von Blausäure durch die Einwirkung von Ammoniak auf glühende Kohle. Der Versuch gelang vollkommen, man erhält aber, wie leicht vorauszusehen, blausaures Ammoniak, denn die reine Blausäure ist in der hohen Temperatur, in welcher die Reaction vor sich geht, leicht zersetzbar; gleichzeitig entwickelt sich Vierfach-Kohlenwasserstoff; die Zersetzung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$3C + 2N_2H_6 = N_2C_2H_2, N_2H_6 + CH_4$$ **).“

„Bei Beobachtung dieser mit erstaunlicher Leichtigkeit vor sich gehenden Zersetzung lässt sich die Vermuthung nicht unterdrücken, dass beim Glühen stickstoffhaltiger Materien bei Ge-

---

*) Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, XXXVIII. 62. vergl. auch dies. Journ. XVI. 482.

**) Dass Langlois reines Wasserstoffgas, Kuhlmann hingegen Kohlenwasserstoff erhielt, rührt vermuthlich davon her, dass beide verschiedene Temperaturen anwandten. D. Red.

genwart eines alkalischen Oxyds sich zuerst Ammoniak erzeugt, welches in Berührung mit überschüssiger Kohle und alkalischem Oxyd sich in Cyan und Kohlenoxyd umwandelt. Wenn diese Zersetzungsweise auch nicht immer eintritt, so muss sie doch wenigstens in vielen Fällen stattfinden. Leitet man trocknes Ammoniakgas über ein in einem Flintenlaufe rothglühendes Gemenge von Kali und Kohle, so erhält man Cyankalium mit derselben Leichtigkeit wie bei Anwendung von reinem Cyangas."

„Durch Benutzung der energischen Einwirkung von Kohle auf das Ammoniak in einer hohen Temperatur bin ich dazu gelangt, auf einem nicht sehr complicirten Wege mittelst Ammoniak wasserfreie Blausäure darzustellen."

„Ich leite getrocknetes Ammoniak durch eine Porcellanröhre, in welcher kleine Stücken Holzkohle rothglühen. Die aus der Röhre tretenden Gase enthalten viel blausaures Ammoniak; sie werden durch verdünnte, auf ungefähr 50° erwärmte Schwefelsäure geleitet. Das Ammoniak wird von der Schwefelsäure aufgenommen, während sich aus der Flasche nur Blausäure entwickelt, die man in einem Gefässe verdichtet, welches mit einer kaltmachenden Mischung umgeben ist. Die so erhaltene Säure ist eben so rein wie die durch Zersetzung von Cyanquecksilber mittelst Salzsäure dargestellte."

„Ich habe ferner dieses Verhalten der Kohle gegen Ammoniak zur Darstellung von Ferrocyankalium benutzt, nur wird hierzu der Dampf des blausauren Ammoniaks, statt in verdünnte Schwefelsäure, in eine Auflösung von Aetzkali geleitet, worin Eisenoxydulhydrat suspendirt ist. Wenn die Entwickelung einige Augenblicke gedauert hat, so bemerkt man die Bildung von schönen gelben rectangulären Tafeln, welche nichts Anderes als Ferrocyankalium sind. Das durch das Kali frei gewordene Ammoniak kann ebenfalls benutzt werden."

„Fassen wir die in dieser Notiz erwähnten Zersetzungen von Gesichtspuncte der industriellen Anwendung auf, so unterliegt es keinem Zweifel, dass sie Aufmerksamkeit verdient, nicht weil sie unmittelbar in Anwendung gebracht werden könnten, wohl aber, weil sie einige Modificationen in der Darstellung alkalischer Ferrocyanüre herbeiführen können, oder wenigstens in sofern sie zur Erklärung der so verwickelten Erscheinungen bei der Bildung von Cyanverbindungen beitragen und

folglich die Unsicherheit der Resultate, welche ihre Fabrication darbietet, verringern."

So weit Hr. Kuhlmann.

Ausser dieser ganz ausser Zweifel gesetzten Erzeugung von Cyan durch Einwirkung der glühenden Kohle auf Ammoniak haben wir eine oben schon angedeutete Cyanbildung durch reines Stickgas. Dabei ist jedoch nothwendig, dass ein Alkali zugegen sei, dessen Metall sich mit dem Cyan vereinige. Die Beobachtung von Thomas Clark *), welche so allgemein bekannt geworden ist, dass nämlich bei der Bereitung des Gusseisens sich Cyankalium bildet, welches, mit kohlensaurem Kali in Verbindung, aus den Wänden des Hohofens herauskrystallisirt, zeigt, wie vielleicht hier durch den Stickstoff der hinzugeblasenen atmosphärischen Luft, in Berührung mit Kohle und dem Alkali, Cyan gebildet wird. In dem Eisenwerke zu Clyde werden indessen Steinkohlen zur Feuerung angewandt; es konnte daher wohl denkbar sein, dass aus diesen sich Ammoniak erzeuge und hier nur ein den oben beschriebenen Processen ähnlicher auftrete. Hr. Clark hatte nicht Gelegenheit, zu untersuchen, ob bei Coaksfeuerung dieselben Erscheinungen sich zeigten.

Diese Clark'sche Beobachtung ist von Hrn. Zincken vor kurzer Zeit wiederholt worden **), und zwar auf dem Mägdesprung, wo der Hohofen mit harten Holzkohlen und nicht mit Coaks betrieben wird. Es schien hieraus mit grosser Wahrscheinlichkeit sich zu ergeben, dass die Cyanbildung auf Kosten des Stickstoffes der atmosphärischen Luft und des Kohlenstoffes der Holzkohlen, deren Stickstoffgehalt nur sehr gering sein konnte, bei Gegenwart alkalischer Basen stattfinden könnte.

Diese Versuche erinnern uns an die früheren von Desfosses ***), welcher die Bemerkung machte, dass Stickgas, wenn es bei sehr hoher Temperatur mit Holzkohlen zusammengebracht wird, bei Gegenwart eines Alkali's in grosser Quantität aufgenommen werde, unter gleichzeitiger Bildung einer Cyanverbin-

*) D. Journ. XI. 124.

**) Ebendas. XXV. 249.

***) *Ann. de chim. et de phys. XXXVIII. 158.*

dung, also bei Anwendung des Kali's, von Cyankalium. Desfosses's Versuche sind wenig beachtet worden, bis vor kurzer Zeit von Fownes Versuche angestellt wurden, welche jene bestätigen. Die Notiz, welche Fownes hierüber mittheilt *), lassen wir hier folgen:

Hr. Fownes fand, dass, wenn Holz, Kohle oder Coaks mit kohlensaurem Kali in einem engen Tiegel bei mässiger Rothglühhitze geglüht wird, sich stets eine Quantität Cyanid bildet, was nie mit reiner Kohle der Fall ist, sobald die Hitze nicht das Rothglühen übersteigt. Nach einigen vorläufigen Versuchen wurde ein Gemenge von 50 Gr. reiner Zuckerkohle und 50 Gr. kohlensaurem Kali, das durch gelindes Glühen von doppelt-kohlensaurem Kali gewonnen war, in eine durch einen Ofen gelegte Porcellanröhre gebracht und bei starker Rothglühhitze erhalten, während reines, aus Ammoniak und Chlor sorgfältig bereitetes Stickgas langsam über das Gemenge hinstrich. Am andern Ende der Röhre wurde eine kleine Gasentbindungsröhre angebracht, welche in ein Gefäss mit Wasser ausmündete.

Im Beginne überstieg die Menge des aus dem Ausgange tretenden Gases bei weitem die des in die Röhre tretenden; es hatte keinen Geruch, trübte Kalkwasser nicht und brannte mit einer hellen blauen Flamme, welche Kohlensäure erzeugte. Nach einiger Zeit nahm die Menge des Kohlenoxyds ab, bis endlich Stickstoff allein austrat.

Nach der Abkühlung fand sich bei der Untersuchung der Röhre, dass sie eine schwarze poröse Masse enthielt, welche beim Zutritt von Wasser zischte und sehr heiss wurde. Ein wenig von der filtrirten Auflösung gab mit Scheele's Reagens reichlich Berlinerblau; eine andere kleine Menge, mit Salpetersäure angesäuert, gab mit salpetersaurem Silber einen starken weissen Niederschlag, und der Rückstand, mit Schwefelsäure destillirt (deren Einwirkung kaum eine Erwärmung verursachte), lieferte ungefähr eine halbe Unze ziemlich starker Cyanwasserstoffsäure. Nun wurden Anstalten getroffen, das Experiment mit dem Stickstoffe der Atmosphäre statt des künstlich bereiteten zu wiederholen, dessen Resultat, wie vorher, eine schwarze Masse, reich an Cyankalium, war.

---

*) *Athenäum 1841. p. 625.*

Die Menge des kohlensauren Kali's, das durch directe Absorption des Stickstoffes in Cyanid verwandelt wird, scheint von der angewandten Temperatur sehr abhängig zu sein. In zwei Versuchen bei voller Rothglühhitze betrug die verwandelte Menge 11,5 und 12,5 p.C. der angewandten. Wenn dagegen die Hitze bis zum Weissglühen weit über den Schmelzpunct des Kupfers getrieben wurde, so zeigte sich eine viel bedeutendere Cyanidbildung. Wurde kohlensaures Natron statt des Kali's angewandt, so bildete sich auch Cyanid, aber, wie es schien, mit grösserer Schwierigkeit. Hr. Fownes hält es demnach für ausgemacht, dass freier Stickstoff sich bei hoher Temperatur mit Kohle vereinigen kann, vorausgesetzt, dass ein Metall oder ein anderer Körper zugegen ist, dessen Cyanid unter diesen Umständen nicht zersetzt oder verflüchtigt wird.

Hieran schliesst sich unmittelbar die Beobachtung von Lewis Thompson, worauf derselbe eine mit der goldnen Medaille von der *Society of arts* belohnte Methode zur Darstellung des Berlinerblau's gründete *).

Dieses Verfahren besteht im Glühen eines Gemenges von 2 Th. Pottasche, 2 Th. Coaks oder Steinkohlen und 1 Th. Eisenfeilspäne in einem offenen Gefässe, welches den Zutritt der freien atmosphärischen Luft verstattet. Dabei wird eine so grosse Menge von Cyan gebildet, dass hierdurch mehr Ausbeute gewonnen werden soll, als durch Glühen des Kali's mit Thierstoffen und Eisen. Mit einem Pfunde reiner Pottasche wurden 2⅘ Unzen reines Berlinerblau erhalten.

Berzelius **) bemerkt hierzu, dass es fraglich wäre, ob die Quantität des Cyans grösser sei als die Menge des in den Coaks enthaltenen Stickstoffes für sich zu erzeugen im Stande sei. Ehe ein experimenteller Beweis hierüber geführt ist, kann man nicht entscheiden, welche Wichtigkeit in theoretischer und praktischer Beziehung das Thompson'sche Verfahren besitze.

Die Fownes'schen Angaben veranlassten uns, die eben

*) *Transactions of the Society of arts*, im *Mechanic's Magazine. No. 888.*

**) Jahresbericht XXI. 2. Abth. S. 80.

beschriebenen Versuche wiederholen zu lassen. Ein Gemenge von Zuckerkohle mit gleichen Theilen kohlensauren Kali's wurde anhaltender Rothglühhitze in einem Stickstoffstrome ausgesetzt, welcher aus atmosphärischer Luft, die über glühendes Kupfer strich, bereitet wurde. Es zeigte sich keine Cyanbildung, da die Hitze vermuthlich nicht hinreichte. Ein zweiter Versuch, wo die Hitze sehr gesteigert wurde, gab unter anfänglich reichlicher Entwickelung von Kohlenoxydgas, welches ansehnliche Quantitäten von Kalidämpfen enthielt, eine nur zweifelhafte Spur von Cyanbildung. In einem dritten Versuche, bei welchem unreine, schwefelsaures Kali enthaltende Pottasche angewandt wurde, zeigte sich hingegen deutlich die Anwesenheit von Schwefelcyankalium. — Es scheint darnach, als ob die Cyanbildung, so wie sie von Fownes angegeben ist, wohl stattfinden könne, aber nicht ohne die Erfüllung gewisser Bedingungen, welche noch nicht genau festgestellt worden sind.

E. u. M.

LXXXI.

Ueber Bereitung des feinvertheilten, sogenannten Dampfcalomels.

(Brief von Soubeiran an Dumas.)

(Compt. rend. Mai 1842. p. 665.)

Sie wissen, dass die französischen und englischen Aerzte fast ausschliesslich den mit Dampf bereiteten *Mercurius dulcis* benutzen; sie finden ihn wirksamer und sicherer im Erfolg. Die bekannte Bereitungsart ist die von Josias Jewel mit den Veränderungen, welche von Ossian Henry angebracht sind. Sie besteht darin, dass man Wasser und Calomeldämpfe in einen gewöhnlichen Recipienten treten lässt. Unsere Fabricanten chemischer Producte folgen diesem Verfahren; ich bediene mich desselben seit mehreren Jahren in der *Pharmacie centrale*, bin aber weit entfernt, mich dadurch befriedigt zu fühlen. Die Operation ist sehr schwierig zu leiten, sie fordert eine grosse Uebung in der Manipulation, und sehr oft treten Zufälle ein, welche einen grossen Theil des Erzeugnisses verderben. Ausserdem muss man gestehen, dass das in Frankreich bereitete

Dampfcalomel weder die Weisse noch die Feinheit dessen besitzt, das uns aus England zugeschickt wird. Daher will ich Ihnen, mit der Bitte, es der Academie mitzutheilen, eine Bereitungsart vortragen, welche Alles, was wir von der Art kennen, weit übertrifft. Ich würde die gelehrte Academie nicht mit einem einfachen Operationsverfahren unterhalten, wenn dasselbe nicht durch seine Eigenthümlichkeit die Leute, denen ich es mitgetheilt, in Erstaunen gesetzt hätte, und wenn es nicht gerade ein Product beträfe, in welchem wir bis heute mit den englischen Fabricanten nicht wetteifern konnten. Statt des Wasserdampfes, der sich zwischen die Theile des Calomeldampfes legte und ihre Vereinigung verhinderte, wandte ich einen Luftstrom an, der, wenn er über den erhitzten *Mercurius dulcis* streicht, den Dampf nach Maassgabe, wie er sich bildet, fortreisst und in Gestalt eines feinen Pulvers condensirt. Diess zu bewirken, erhitze ich das Calomel in einer irdenen Röhre inmitten eines Ofens und richte ununterbrochen in das Innere der Röhre den Wind eines kleinen Ventilators mit Centrifugalkraft. Er fegt den Dampf aus und führt ihn in die Recipienten. Würde man mit geraden Röhren arbeiten, so würde ein Theil des Calomels über 20 Meter hinausgetragen werden. Ich vermeide diesen Uebelstand, indem ich den Apparat durch eine Röhre schliesse, die ein wenig in Wasser eintaucht. Die Luft, welche ununterbrochen strömt, bewirkt, um zu entweichen, ein Broddeln, wodurch das Calomelpulver angefeuchtet wird und niederfällt. Diese Verschliessung lässt nichts zu wünschen übrig. Ich brauche blos noch, um das Verfahren vollkommen zu machen, die Gestalt und Beschaffenheit der Erhitzungsgefässe definitiv anzugeben. Im Handel habe ich keine finden können, welche alle Bedingungen erfüllen, was mich nöthigt, die vollständige Beschreibung des Verfahrens auf eine andere Zeit zu verschieben; aber ich kann sagen, dass der Gedanke, dessen Ausführung diess ist, so glücklich war, dass ich gleich bei der ersten Operation Erfolg hatte. Ich habe wiederholentlich diese Operation durch Zöglinge anstellen lassen, welche in dieser ungewohnten Arbeit durch kein unvorhergesehenes Hinderniss angehalten wurden, selbst wenn sie mit 1 oder 2 Kilogr. arbeiteten. Sie können von der Probe, die meinen Brief begleitet, auf das vortreffliche Resultat zurückschliessen. Ich

denke, dass dasselbe Operationssystem zur Vertheilung anderer flüchtiger Substanzen könne angewandt werden.

LXXXII.

Einwirkung des Wasserdampfes auf Quecksilberchlorür.

Von

J. RIGHINI.

(Journ. de chim. méd. Avril 1842. p. 190.)

Ich liess aus einer gusseisernen Röhre Wasserdampf entwickeln, welcher eine gläserne Röhre durchstrich, in der sich reines zerriebenes Calomel befand. Der Dampf wurde dann in einer von Eis umgebenen Glasretorte gesammelt.

Eine halbe Stunde, nachdem der Wasserdampf durch das Calomel gegangen war, bemerkte ich, dass sich ein Theil dieses Calomels mit dem Dampfe selbst verflüchtigt habe und im Zustande äusserster Zertheilung mit in den Recipienten gedrungen sei.

Ich untersuchte den zu Wasser verdichteten Dampf mit Jodkalium und Jodnatrium und bemerkte einen zinnoberrothen Niederschlag, erhielt mit Kalkwasser einen in's Gelbliche übergehenden rothen Niederschlag, mit doppelt-kohlensaurem Kali einen rothen Niederschlag und einen weissen mit Ammoniak.

Die alkoholische Jodtinctur brachte keine Veränderung hervor, wenn ich einen geringen Jodabsatz ausnehme. Diese Reactionen zeigen zur Genüge die Anwesenheit von Quecksilberchlorid.

LXXXIII.

Crystallographische und chemische Untersuchung des Villarsits.

Von

DUFRESNOY.

(Compt. rend. Mai 1842. p. 697.)

Hr. Bertrand de Lom, dem die Mineralogie schon mehre interessante Entdeckungen verdankt, hat neuerdings in der Lagerstätte des Magneteisensteines von Traverselle in Piemont eine Mineralsubstanz gefunden, die er nach der Gesammtheit der äusseren Charaktere für eine neue Gattung gehalten hat. Herr de Lom war so gütig, mehrere Proben davon zu meiner Disposition zu geben, damit ich die chemische Zusammensetzung und die Krystallform studiren könne.

Dieser Körper, dem ich den Namen *Villarsit* gegeben habe, zu Ehren des Mineralogen, der eine Naturgeschichte des Dauphiné geliefert, findet sich zerstreut in dem Gange des Magneteisensteines zu Traverselle, begleitet von schuppigem Dolomit, Glimmer, Quarz und dodekaëdrischen Krystallen von Magneteisenstein. Er bildet kleine krystallinische Adern, welche in dem Gange unregelmässig laufen, und wenn Höhlungen vorhanden, bemerkt man Krystalle, welche scharf genug sind, um gemessen zu werden; mehrere ihrer Oberflächen, besonders die der Basis, sind stark spiegelnd.

Der Villarsit ist gelblich-grün, mit körnigem Bruche, in Glanz und Farbe dem phosphorsauren Kalk von Arendal sehr ähnlich. Die Grundform des Villarsits ist ein gerades Rhomboprisma, mit dem Winkel 119° 59′. Die Krystalle, welche ich untersuchte, nahmen die Gestalt eines an den Endspitzen abgestumpften Rhombenoctaëders an.

Die Zusammensetzung des Körpers habe ich folgendermassen gefunden.

		Sauerstoff.	Verhältniss.	
Kieselsäure	39,60	20,57	20,57	4
Magnesia	47,37	18,37		
Eisenoxydul	3,59	0,69		
Manganoxydul	2,42	0,53	19,73	4
Kalk	0,53	0,14		
Latus	93,51			

		Sauerstoff.	Verhältniss.	
Transport	93,51			
Kali	0,46			
Wasser	5,80	5,14	5,14	1
	99,77.			

Die Vergleichung der Sauerstoffmengen im Villarsit giebt ein sehr einfaches Verhältniss; sie zeigt, dass dieser Körper ein Silicat der Magnesia von folgender Formel ist:

$$4\,\dot{M}g\,\ddot{S}i + aq.$$

Ohne das darin enthaltene Wasser würde der Villarsit dieselbe Zusammensetzung wie Olivin haben. Aber ausserdem, dass die Wassermenge zu bedeutend ist, als dass sie für zufällig gelten könnte, so widerstreben auch die äusseren, die chemischen und krystallographischen Charaktere dieses Minerals einer solchen Annäherung gleich sehr. Der Villarsit bietet durch die Einfachheit seiner Zusammensetzung ein gewisses Interesse dar; seine Bestimmung als Gattung, auf die beide Principien gegründet, welche bei der Classification der Mineralien so sehr als möglich beachtet werden müssen, weist ihr einen sehr deutlich bestimmten Platz in der Oryktognosie an.

Ich bemerke, dass dieser Körper ein neues Beispiel der Mineralien ist, welche die plutonischen krystallinischen Gesteine begleiten und dessenungeachtet Krystallisationswasser enthalten. Schon haben einige Analysen uns Wasser in deutlich vulcanischen Gesteinen nachgewiesen, darum glaube ich nicht, dass man zur Theorie der Infiltrationen seine Zuflucht nehmen muss, um das Vorkommen der Zeolithe mitten im Basalt, in den Trachyten und selbst in den Trappen zu erklären.

LXXXIV.

Notiz über Puzzuolanerden.

Von

VICAT.

(Compt. rend. Juin 1842. p. 955.)

Es ist bekannt, dass der Name Puzzuolanerde (*Pulvis puteolanus*) von den Römern einer röthlichen Erde von vulcanischem Ursprunge gegeben wurde, die auf dem Gebiete von

Puzzuoli unfern des Vesuves gegraben wurde. Es möchte schwer sein, die Zeit zu bestimmen, in der die Eigenschaften derselben in Italien bekannt zu werden anfingen; Vitruv schweigt über diesen Gegenstand, aber er giebt uns zum Ersatze grosse Einzelheiten über die bewundernswerthen Verfahrungsweisen, welche die römischen Baukünstler aus dieser Substanz für alle Arten von Wasserbauten zu ziehen wussten, besonders für den Bau der Dämme und Deiche am Meer. Man sieht, dass sie am Ufer grosse Blöcke von ungeheurem Umfange anfertigten, welche sie auf eine künstliche Grundlage legten, die je nach Belieben des Baumeisters von den Wogen verschont bleiben oder zerstört werden konnten; darnach, wenn die Masse den für nöthig erachteten Härtegrad erlangt hatte, so setzte man die Grundlage dem Wellenandrange aus, und die aufgeschüttete Masse fiel in's Meer *). Man fuhr auf diese Weise nach und nach fort und brachte den Deich bis zu der vorher bestimmten Grösse.

Vitruv kannte vollkommen den vulcanischen Ursprung der Puzzuolanerde, aber die Erklärung, welche er von ihren Eigenschaften zu geben versucht, ist ganz der Art, wie sie zu jener Zeit sein musste, d. h. sie erklärt nichts, und wir dürfen uns darüber um so weniger wundern, als unsere Vorstellungen in diesem Betracht vor zwanzig Jahren nicht viel deutlicher waren.

Ich darf nur daran erinnern, dass einige Chemiker, namentlich Jahn in Berlin, die Puzzuolanerden als ganz passive Stoffe betrachteten, welche vor dem gewöhnlichen Sande nichts Anderes voraus hätten als eine gewisse Absorbirfähigkeit; dass sonster Chaptal und nach ihm fast alle Chemiker dem Eisenoxyd zum Theil die hydraulische Kraft zuschrieben, welche die Puzzuolanerden charakterisirt.

Diess sind grobe Irrthümer, die man nicht zu sehr in einer Zeit hervorheben kann, wo grosse Projecte von Wasserbauten im Werke sind und wo es folglich sehr wichtig ist dem Stu-

*) Dieses rationelle Verfahren, grosse Massen den grossen Wirkungen der Wogen entgegenzusetzen, ist ganz neuerdings auch in Algier durch den Ingenieur Poirel zur Anwendung gekommen. Es ist zu verwundern, dass die alten Unglücksfälle zu Cherbourg nicht eher auf diesen Gedanken gebracht haben.

dium der Mittel und Wege zu ihrer Ausführung eine gute Richtung zu geben.

Ich sage daher, dass alle Versuche und alle Erfahrungen, die ich wiederholentlich in den Jahren 1840, 1841 und 1842 angestellt habe (welche Versuche der Gegenstand eines besonderen Berichtes sein werden), darin übereinkommen, dass sie als eine ausgezeichnete Puzzuolanerde den vollkommen reinen Thon herausstellen, der bei einer etwas über das Braune hinausgehenden Rothglühhitze von wenigen Minuten zu Pulver gebrannt ist, dergestalt, dass er 8 oder 9 Zehntel seines chemisch gebundenen Wassers verliert.

Demzufolge sind die Thone, welche man Pfeifenthon nennt, und andere weisse, zarte und feine, die auch nach dem Brennen weiss bleiben, die besten Puzzuolanerden, und nach Maassgabe, wie die Anwesenheit von Eisen oder Mangan, von kohlensaurem Kalk oder Sand u. s. w. sie von diesem Grade der Reinheit entfernt, verlieren sie verhältnissmässig die Fähigkeit, zu dem Grade der Vortrefflichkeit zu gelangen wie die reinen Thone.

So ist also der Typus der Puzzuolanerde, ich möchte fast sagen die theoretische Puzzuolanerde, nichts Anderes als ein Thonerdesilicat, das durch ein leichtes Brennen fast wasserfrei geworden und so zu dem Puncte gekommen ist, wo die gegenseitige Verwandtschaft der beiden Bestandtheile, Kieselsäure und Thonerde, die schwächste geworden ist.

Was die Frage der Verbindung oder Nichtverbindung der Puzzuolanerden mit dem Teige von fettem Kalk betrifft, so scheinen mir folgende Thatsachen jeden Zweifel heben zu müssen.

Alle ungebrannten Thone, dieselben Thone, zu Puzzuolanerde gemacht, und endlich die natürlichen Puzzuolanerden geben keine Spur von Kieselsäure an kochende Salzsäure ab; dasselbe findet statt mit dem Gemenge aus Teig von fettem Kalk und rohen Thonen. Dagegen aber geben alle Gemenge aus fettem Kalk und natürlichen oder künstlichen Puzzuolanerden nach blos dreimonatlichem Untertauchen schon eine solche Menge Kieselsäure an die Salzsäure ab, dass nach einigen Minuten die kochenden Flüssigkeiten sich als durchscheinende Gallerte ausweisen.

Was also der trockene Weg in wenigen Stunden an der

Kieselsäure der natürlichen oder künstlichen Gemenge von Kalk und Thon hervorbringt, das bewirkt der nasse Weg an der Kieselsäure der Gemenge aus Kalk und Puzzuolanerde in einigen Monaten, und aus dem früheren Zustande der Unlöslichkeit in Säuren wird nun die Kieselsäure auflöslich.

Diese Thatsache schneidet jede Schwierigkeit in der Theorie des Festwerdens dieser Classe von Mörteln ab, es entsteht offenbar eine Verbindung zwischen den zusammen befindlichen Stoffen, und der feste Körper, der daraus hervorgeht, ist entschieden ein Hydrosilicat von Thonerde und Kalkerde, und zwar vor allen ein Typus des Mörtels, wenn die anderen Substanzen, womit die meisten Thone verunreinigt sind, die Cohäsion nicht ändern oder schwächen.

Ohne irgend eine Uebertreibung und blos nach dem Zeugniss der Zahlen, die den Widerstand gegen Bruch oder Durchbohrung ausdrücken, stelle ich die Vorzüge jenes Mörteltypus vor den italiänischen Puzzuolanmörteln bester Qualität in das Verhältniss 2 zu 1.

Die Folgerungen aus diesen Wahrheiten können hier nicht füglich dargelegt werden, aber sie können nicht verfehlen, einen grossen ökonomischen Einfluss auf die Fabrication künstlicher Puzzuolanerden zu äussern, und in Folge dessen influiren sie auch auf die Ausführung hydraulischer Arbeiten, die bestimmt sind, unausgesetzt unter Wasser zu bleiben.

LXXXV.

Ueber den Gebrauch alkalischer Mineralwasser mit Rücksicht auf Steinleiden.

Von

LONGCHAMP.

(Compt. rend. 1842. p. 621.)

In einem Bericht, welcher der Academie neulich über „Mittheilungen zur Kenntniss der Harnsteine“ gemacht wurde, scheinen die Herren Commissarien mit mehreren Chemikern zu glauben: „dass durch Genuss von Alkalien die phosphorsauren Erden, welche im Urin mittelst der in ihm enthaltenen freien

Säuren aufgelöst bleiben, weil diese neutralisirt werden, sich niederschlagen und so die Harnsteine aus phosphor- und kohlensaurer Kalk- und Talkerde bilden müssen (p. 345)." Gegen diese Behauptung, die ganz gemacht ist, um die Kranken zu erschrecken, denen man alkalisches Wasser verschreibt, glaube ich mich heute erheben zu müssen.

Seit mehr als 2 Jahrhunderten, dass die Wasser von Vichy einen grossen Ruf haben, hätte man doch wohl einige Beispiele des schlechten Erfolges, den man diesen Wassern zuschreibt, hervorheben können. Aber es wird kein Beispiel citirt, und nichts unterstützt die Furcht, die man zeigt.

Aber ich behaupte, dass, weit entfernt, je die Bildung eines Harnsteines von phosphorsaurem Kalk zu begünstigen, eine solche Lösung von kohlensaurem Natron, die ausserdem noch freie Säure enthält, mehr oder weniger in einer gegebenen Zeit die Auflösung desselben bewirken wird; aber es ist klar, dass dazu Zeit und zwar viel Zeit gehört, denn die Einwirkung ist langsam; ich sage ausserdem, dass die Auflösung mehr oder minder vollständig sein wird, denn der Harnstein enthält nicht blos phosphorsauren Kalk, sondern auch eine thierische Materie, die die einzelnen Theilchen verbindet und auf welche das Alkalisalz keine Einwirkung hat. Vielleicht wäre es nöthig, einige Tage hindurch nach einer bestimmten Periode Injectionen von Phosphorsäure zu machen, denn ausserdem, dass dieser Körper den thierischen Stoff vollkommen auflösen wird, da er von Anfang an das Lösemittel desselben war, sind auch die Wände der Blase an ihre Einwirkung gewöhnt.

Der hundertjährige Gebrauch der Alkaliwasser rechtfertigt die ausgesprochenen Befürchtungen nicht, und ich glaube, dass die Chemie sie nicht mehr bestätigt. Wenn in eine Auflösung von basisch-phosphorsaurem Natron, welche alkalisch reagirt, ein Ueberschuss von neutraler Kalksalzlösung geschüttet wird, so hat man ein oben schwimmendes Wasser, das nicht nur keine alkalische Reaction mehr zeigt, sondern sogar eine saure. Das deutet darauf hin, dass der phosphorsaure Kalk geneigt ist, sich in ein unlösliches basisches und ein auflösliches saures Salz zu scheiden; und dieses Streben nach der Bildung des sauren Salzes ist so stark, dass die Waschwasser stets sauer sind, bis endlich die überwiegende Masse der Basis dem Dinge ein Ende

macht, indem sie sich einer neuen Trennung widersetzt; das habe ich in meiner Arbeit von 1833 bewiesen. Welchen Schluss muss man aber aus diesen Thatsachen ziehen? Dass es unmöglich ist, dass ein alkalisches Bicarbonat, das noch einen Ueberschuss von Kohlensäure enthält, je die geringste Menge von dem sauren phosphorsauren Kalk niederschlagen könne, den der Urin enthält. Weiter, in welchem körperlichen Zustande geniesst man das Wasser? Morgens, wenn der in der Nacht abgesonderte Urin ausgeleert ist, bei nüchternem Magen, so dass nicht der Verdauungsurin in die Blase kommt, sondern der Urin des Getränkes, der kaum merklich die Bestandtheile des Verdauungsurins enthält. Und wenn das Alkalisalz in die Circulation übergegangen ist, dann ist der Urin nicht mehr sauer, und folglich kann das Bicarbonat ein Salz nicht zersetzen, das nicht da ist.

Herr Pelouze bemerkt, dass die Beweisführung des Hrn. Longchamp auf der Annahme beruhe, dass doppelt-kohlensaures Natron ohne Zersetzung in den Urin übergehe, was mit den Resultaten der Beobachtung nicht zusammenstimmt.

LXXXVI.

Einwirkung des Naphtalin auf fette Körper; Asparamid im Runkelrübensaft; salpetersaures Ammoniak im Wollkraut (Verbascum Thapsus).

(Auszug aus einer Notiz von Rossignon.)

(Compt. rend. Avril 1842. p. 613.)

Ueberlässt man der Einwirkung der Luft ein Gemenge aus gleichen Theilen Schmalz und Naphtalin mehrere Wochen lang, so findet eine eigenthümliche Zersetzung statt. Der von dem Gemenge absorbirte und der im Fett enthaltene Sauerstoff verbindet sich mit einem Theile Naphtalin, der in Säure (Naphtoleïnsäure) übergeht, während zugleich sich ein viel wasserstoffreicherer Kohlenwasserstoff bildet, der dann die Eigenschaft hat, ohne Rauch zu brennen. Während der ganzen Zeit, dass diese Zersetzung dauert, entwickelt sich eine kleine Menge Kohlensäure und die Verbindung wird schwarz. Um den neuen

Kohlenwasserstoff (in welchem Kohlenstoff zu Wasserstoff sich verhält wie 2 : 1½; *bicarbure d'hydrogène sesquihydrogéné*) zu isoliren, muss man Aether anwenden, der denselben nicht auflöst, aber die Naphtoleïnsäure theilweise löst; man wiederholt das Waschen mit Aether mehrmals und erhält endlich den Kohlenwasserstoff ganz rein, wenn man ihn bei gelinder Wärme zwischen Fliesspapier auspresst. Siedender Alkohol von 40° Cartier löst denselben, setzt ihn aber bei der Abkühlung in Gestalt dicker, seidenglänzender, weisser, in's Graue stechender Schuppen ab, die milde anzufühlen sind und sich leicht zwischen den Fingern erweichen. Wiederholt man die Auflösung dieses Körpers in Alkohol mehrmals, so erhält man ihn endlich ganz weiss.

Wenn man, statt ein Gemenge aus gleichen Theilen Naphtalin und Schmalz zu machen, nur 1 Theil vom ersten und zwei vom zweiten Körper nimmt, so ist die Zersetzung langsamer; es bildet sich gleichfalls Naphtoleïnsäure und Kohlenwasserstoff, aber es bleibt ein Theil unzersetzten Fettes zurück, das jedoch weniger oxydirt und viel fester ist.

Mit Talg sind die Resultate dieselben, aber etwas langwieriger zu erhalten; mit Knochenmark eben so; mit den Oelen dieselben Resultate; der erhaltene Kohlenwasserstoff ist aus den nicht trocknenden Oelen halbflüssig, und von der Consistenz einer Harzseife aus den trocknenden Oelen. Ihr Schmelzpunct variirt gleichfalls von 80° bis 150°; alle diese Kohlenwasserstoffe sind in ihrer Zusammensetzung wenig verschieden.

Was die Zusammensetzung der Naphtoleïnsäure betrifft, so gab mir das Mittel aus mehreren Analysen:

Kohlenstoff	65,650
Wasserstoff	14,220
Sauerstoff	20,130
	100,000

Die Naphtoleïnsäure ist halbflüssig, gelblich und durchscheinend, von empyreumatischem Geruch, der an den des rohen Naphtalins erinnert; sie brennt nach Art der gewöhnlichen Oele, röthet das Lakmuspapier, verseift die Alkalien und bildet mit Baryt, Strontian, Kalk, Bleioxyd, Kupfer- und Silberoxyd unlösliche naphtoleïnsaure Salze, welche nicht krystallisiren.

Erhitzt, wird die Naphtoleinsäure schon bei 20° C. ganz flüssig, und bei 75° bildet sie einen Dampf von einem scharfen, reizenden Geruch, wobei sie sich zum Theil zersetzt; bei einer Temperatur, die dunkler Rothglühhitze nahe liegt, entflammt sie von selbst und lässt einen leichten Kohlerückstand.

Der zweite Theil der Note des Herrn Rossignon bezieht sich auf das Vorkommen von Asparamid in den Runkelrüben.

Ein dritter Theil hat endlich zum Gegenstande eine chemische Untersuchung des Wollkrautes (*Bouillon-blanc; Verbascum*), in welcher Pflanze der Verfasser salpetersaures Ammoniak in beträchtlicher Quantität aufgefunden hat.

LXXXVII.

Ueber den Isomorphismus des Oxamethans und des Oxamethylans.

Von

DE LA PROVOSTAYE.

(*Compt. rend. Tom. XIII. p. 140.*)

Es sind einige Monate her, dass ich der Academie den Isomorphismus des Oxamethans und des Chloroxamethans anzeigte; ich kann jetzt dieser Beobachtung eine andere beifügen, die mir gleichfalls einiges Interesse darzubieten scheint. Sie betrifft ebenfalls das Oxamethan; ich habe gefunden, dass es in der That isomorph mit dem Oxamethylan ist, was mich auf die Idee brachte, dass das eine für das andere substituirt werden könne, ohne seine Krystallform zu verändern, wie es beim Methylen C_4H_4 und dem Doppelt-Kohlenwasserstoff C_8H_8, oder besser noch beim Aethyloxyd $C_8H_{10}O$ und dem Methyloxyd C_4H_6O der Fall ist.

Es ist wahr, die ätherschwefelsaure und die methylschwefelsaure Baryterde scheinen nicht eine und dieselbe Form darzubieten; aber diess ist mir noch nicht bewiesen worden, und überdiess haben Dumas und Péligot in den *Annal. de Phys. et de Chim. T. LXI.* angeführt, dass die methylschwefelsaure

Baryterde dimorph ist. Es lässt sich daher vermuthen, dass die eine oder die andere der beiden Formen nicht verschieden von der der ätherschwefelsauren ist. Ich werde diese Thatsache, sobald es mir möglich sein wird, zu beweisen suchen.

Der oben angeführte Isomorphismus ist vielleicht auch vollständig, da eine vollkommene Gleichheit sowohl für die Anzahl und die Lage der Flächen, als auch für ihre gegenseitige Neigung stattfindet; es lassen sich aus dieser Beobachtung wichtige Schlüsse ziehen, die hier zu beweisen mir erlaubt sein möge.

Wenn man den Isomorphismus des Aethyloxyds und des Methyloxyds annimmt, so muss man zugeben, dass dabei, wie beim Kali und Ammoniak, die Gleichheit der Form nicht durch die Anzahl der Atome entstanden ist, sondern durch irgend eine andere Bedingung, welche stets den chemischen Charakter und die äussere Form dieses Körpers bestimmt. Diese Hypothese würde der Theorie der organischen Radicale günstig sein. Sie würde zu der Vermuthung führen, dass es isomorphe organische Radicale giebt, eben so wie es isomorphe Metalle giebt.

Wenn man ferner annimmt, dass die Uebereinstimmung zwischen den Formen des Oxamethans und des Chloroxamethans kein Zufall ist, so wird man diese Radicale auch für substitutionsfähig halten dürfen, ohne dass sie dabei ihre Natur und ihre Fundamental-Eigenschaften verändern würden. Nun findet aber dabei nichts statt, was nicht in Uebereinstimmung mit den Ansichten der meisten Chemiker stände.

Prüfen wir jetzt die andere Hypothese, welche darin besteht, den Isomorphismus auf das Methyl und den Doppelt-Kohlenwasserstoff zurückzuführen. Sie würde veranlassen, die chemischen Verbindungen so zu betrachten, als ob sie mit einer Anhäufung der verschiedenen Molecülärgruppen begabt wären, die fähig sind, durch die Gruppen desselben Volumens vertreten zu werden. Diese zweite Art und Weise, die Erscheinungen zu erklären, welche weniger auf die Theorie der organischen Radicale eingeht, stimmt im Gegentheil auf der einen Seite mit der alten Theorie der Aetherarten von Dumas, andererseits mit den Ansichten von Persoz über das Verhalten der schwefligen Säure überein.

LXXXVIII.

Untersuchungen über die Verdauung.

Von

BOUCHARDAT und SANDRAS.

(Compt. rend. Mai 1842. p. 680.)

Die Versuche, welche wir in diesem Berichte auseinandersetzen, sagen die beiden Verfasser, führen zu einer Theorie der Verdauung, welche uns zugleich einfach und rationell zu sein scheint. Wir werden dieselbe vorlegen und andeuten, worin sie sich von den bisher in Vorschlag gebrachten Theorien unterscheidet.

Man nimmt gemeinhin an, dass die in den Magen gebrachten Nahrungsmittel in eine homogene graue Substanz von säuerlichem Fadem, schwach saurem Geschmack verwandelt werde, welche einige Eigenschaften der Nahrungsmittel noch behalte und die man Chymus nennt.

Man nimmt an, dass dieser so erzeugte Chymus in den Dundarm gelangt, wo er von den Oeffnungen der Gefässe des Chylus absorbirt und in Chylus verwandelt wird.

Wir glauben, dass unsere Erfahrungen etwas Reelles an die Stelle jenes eingebildeten Chymus der Physiologen setzen.

Wir glauben, dass das, was man mit dem Namen Chymus bezeichnet hat, ein Gemenge aus unaufgelösten Speisetheilen, deren Auflösung sich vielleicht langsam in den Windungen der Eingeweide fortsetzt, und aus Excretionen der Drüsen und Schleimhäute der Eingeweide ist, welche bestimmt sind, später die Excremente zu bilden, nicht aber einen besonders für die Assimilation zubereiteten Brei.

Was den Chylus betrifft, so hat man bisher vermuthet, dass die Nahrungsmittel zuerst im Magen aufgelöst, dann präparirt und in Chymus verwandelt, endlich in sehr fein vertheiltem Zustande oder von Neuem aufgelöst in den Chylus aufgenommen.

Aber das farbige Fibrin liefert keinen gefärbten Chylus. Der Chylus, den man während der Verdauung von Stärke sammelt, hat dieselbe Zusammensetzung, bis auf sehr wenige Bestandtheile, wie der, den man während der Verdauung von Fibrin sammelt.

Ist es nicht demnach sehr wahrscheinlich, dass die eiweisshaltigen Nahrungsmittel (Fibrin, Käsestoff, Gluten und Albumin) und dass die stärkehaltigen Nahrungsmittel keinesweges, wie man bis jetzt gelehrt hat, in Chylus verwandelt werden?

Was ist aber die Rolle des Apparates, der den Chylus enthält, und des Chylus selbst, der doch während der Verdauung unläugbar am reichhaltigsten hervorgebracht wird?

Der Versuch scheint uns auch hier Antwort zu geben, dass die Oeffnungen der Chylusgefässe bestimmt sind, die fetten durch Galle zur Emulsion gewordenen Nahrungsmittel zu absorbiren. Aber darauf kann sich wahrscheinlich die Rolle einer so wichtigen Production wie der des Chylus nicht beschränken. Folgendes ist die Erklärung, welche wir über die beobachteten Thatsachen glauben geben zu dürfen.

Wenn wohlschmeckende Speisen einem nüchternen Thiere gegeben und von ihm angenommen werden, so beginnt augenblicklich eine vorbereitende Arbeit. Der Speichel läuft reichlich in der Mundhöhle zusammen, eben so der Magensaft in dem Magen. Wenn aber der Magensaft unter dem Einflusse der durch ein Appetit erregendes Gericht geweckten Begierde und durch die Gegenwart desselben im Magen hervorgebracht ist, so enthält er beträchtliche Mengen von Chlorwasserstoff- und Milchsäure. Diese Säuren sind offenbar durch Zersetzung der Salze, womit die thierische Oekonomie erfüllt ist, des Kochsalzes und milchsauren Natrons, hervorgebracht. Weisen wir aber auf der einen Seite die Production von Säuren nach, so müssen wir auf der andern ein alkalisches Product antreffen, und wirklich zeigt uns diess die Beobachtung.

Während die Arbeit der Trennung der Salz- und Milchsäure im Magen vor sich geht, bereiten die Drüsen des Unterleibes für die Chylusgefässe und den *ductus thoracicus* einen Chylus, dessen Alkalinität um so entschiedener ist, je mehr entwickelt die Säureproduction im Magen ist, und dieser Chylus, der nicht mehr blos durch Umwandlung und Absorption der Nahrungsmittel, sondern durch eine wahrhafte Secretion hervorgebracht wird, wird sich mit dem Blute vermischen, um genau die Säure zu neutralisiren, die für die Auflösung der Nahrungsmittel durchaus nothwendig ist.

Dieses ganz einfache Kunststück würde gestatten, dass das Blut ununterbrochen ersetzt würde, ohne sich in merklicher *Weise* zu ändern.

LXXXIX.

Ueber die Mittel, die Verfälschung der käuflichen Oele zu erkennen.

Von

HEIDENREICH, Pharmaceut zu Strassburg.

(Bullet. de la Société industrielle de Mulhouse. No. 74.)

Es wurde vor Kurzem die Prüfung einer als Rüböl verkauften Partie Oel, um sich von ihrer Reinheit zu überzeugen, angeordnet. Die Sachverständigen hatten es untersucht und glaubten Fischthran darin aufzufinden; da aber, ausser einem geringen Geruche nach Fischthran, deutliche Beweise fehlten, so wagten sie nicht, es auszusprechen, und fragten mich, ob die Chemie genaue Kennzeichen darböte, um die verschiedenen Oelsorten zu unterscheiden.

Diese Frage hat allerdings viel Wichtigkeit, besonders in Bezug auf das gereinigte Rüböl *(navette)* und Rapsöl *(colzat)*, da kein anderes Oel so gut der Reinigung fähig und zur Beleuchtung brauchbar ist, daher seine Reinheit grossen Werth hat. Seit zwei Jahren waren die Rapsernten fehlgeschlagen, wodurch die Preise stiegen und Veranlassung zur Verfälschung und Versetzung der Oele mit anderen, die an Güte und im Preise niedriger waren, gegeben wurde. Daher klagten Alle, die sich mit der Reinigung der Oele abgaben, über die Schwierigkeit, dieselben Resultate wie früher zu erhalten. Auf der andern Seite ist es nicht weniger für die Tuchfabriken, wo man zur Bearbeitung der Tücher nur nicht trocknende Oele anwenden kann, wichtig, dass diese frei von trocknenden Oelen, wie Lein-, Dötter- und anderen Oelen, sind.

Um diese Streitfrage zu entscheiden, glaubte ich, damit man sich im Handel vor solchen Verfälschungen sichern könnte, entscheidende, charakteristische und leicht ausführbare Mittel suchen zu müssen, damit auch in chemischen Versuchen Ungeübte sich ihrer auf gleiche Weise bedienen könnten. Um zu diesem Zwecke zu gelangen, beschäftigte ich mich, abgesehen von den Charakteren, welche die Farbe, Consistenz und der Gefrierpunct der Oele darboten, mit drei Versuchsreihen.

1) In Betreff des einem jeden Oele eigenthümlichen Geruches, der sich bei gelinder Erwärmung entwickelt.

Zu diesem Zwecke braucht man nur einige Tropfen von dem zu untersuchenden Oele in einer kleinen Porcellanschale einige Augenblicke einer Spiritusflamme auszusetzen. Der sich entwickelnde Geruch erinnert sogleich an den der Pflanze oder des Thieres, welches das Oel liefert, und dieses Kennzeichen ist, wenn man es mit einem bekannten reinen Oele vergleichsweise anwendet, von Wichtigkeit. Man erkennt auf diese Weise vollkommen die Gegenwart von Leinöl oder Fischthran in anderen Oelen. Vergessen wir jedoch nicht, dass dieses Merkmal ein vorübergehendes ist und nur als Führer für die nachfolgenden dienen kann, oder um andere, leichter ausführbare Proben zu bekräftigen.

2) In Betreff der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die Oele.

Wenn man ein wenig concentrirte Schwefelsäure mit etwas Oel mischt, etwa 1—2 Th. auf 100 Th. Oel, so erhält man sogleich eine hinreichend intensive Reaction, die Temperatur steigt und es tritt eine Färbung ein; man pflegt dann zu sagen, die Säure entziehe dem Oele den Schleim.

Folgen wir den Versuchen des Hrn. Frémy, so verhält sich die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur wie die Wärme oder die Alkalien zum Oel, indem dieses in Oleïn-, Margarin- und Stearinsäure umgewandelt wird und die Säure mit dem Glycerin sich vereinigt, um Glycerinschwefelsäure zu bilden. Dagegen sagt Berzelius, dass die drei Fettsäuren keinesweges identisch mit denen sind, welche aus der Verseifung hervorgehen, und dass die Glycerinschwefelsäure vielleicht als ein saures Salz betrachtet werden könnte, in welchem das Glycerin die Basis wäre, da ein Ueberschuss des Alkali's das Glycerin aus seiner Verbindung mit der Schwefelsäure austreibe. Erhitzt man das Gemenge von Oel und Säure, besonders wenn diese in grösserer Menge angewandt wird, so entwickelt sich schweflige Säure, und ersteres verwandelt sich in künstlichen Gerbstoff und Kohle. Wie dem auch sei, so sind diese Reactionen nur Nebensachen, wir lassen sie bei Seite und wollen zur Hauptfrage übergehen. Das Wesentliche für uns ist die Färbung der Oele durch die Schwefelsäure, und hiervon wollen wir Anwendung machen.

Wenn man auf ein weisses Stück Papier eine weisse Glas-

tte legt, auf diese 10—15 Tropfen Oel bringt und hieraus en kleinen Tropfen Schwefelsäure zu 66°, ohne umzurühren, ast, so sieht man bald eine Färbung eintreten, welche je ch dem angewandten Oele verschieden ist.

Bei dem Raps- und Rüböl bildet sich in einer gewissen ntfernung von dem Schwefelsäuretropfen nach und nach ein ünlich-blauer Ring, während gegen den Mittelpunct hin, wo e Einwirkung heftiger ist, sich helle gelbbraune Streifen zeigen.

Das Oel vom schwarzen Senf erhält ebenfalls eine Färng von Blaugrün, aber man muss die Menge des Oeles verppeln und 25—30 Tropfen anwenden.

Bei dem Thrane von Wallfisch und Stockfisch bemerkt an anfangs eine ganz eigenthümliche, von der Mitte nach dem nfange ausgehende Bewegung, und zu gleicher Zeit zeigt ch eine rothe Färbung, welche immer lebhafter wird, bis nach —15 Minuten die Ränder in Violett übergehen und 2 Stunn nachher der ganze Flecken dieselbe Färbung annimmt.

Bei dem Dötteröl tritt sogleich eine Orangefärbung ein, elche in der Folge in lebhaftes Gelb übergeht.

Olivenöl nimmt sogleich eine blassgelbe Färbung an, die rauf gelbgrün wird.

Bei Mohn- und süssem Mandelöl ist die Färbung zeisigelb und später mattgelb.

In Leinöl bringt ein Tropfen Säure ein schönes, tief braunthes Gewebe hervor, welches nach und nach in Braunschwarz rgeht.

Oel von Talg, im Handel Oelsäure genannt, färbt sich braun.

Wenn man, statt die Schwefelsäure ruhig auf das Oel nwirken zu lassen, die beiden Flüssigkeiten mit einem Glasabe bei dem Zusatze des Tropfens umrührt, um ein gleichförmiges Ganzes zu erhalten, so entwickelt sich eine andere rdnung der Erscheinungen.

Raps- und Rüböl nehmen eine gleichmässig braune Farbe n, ohne eine Nüance in Roth, und wenn man statt eines Tropfen Säure 5 oder 6 hinzusetzt und umrührt, so färbt sich die anze Masse mattbraunroth, aber weniger intensiv, und bleibt r an den Rändern grün.

Das Oel vom schwarzen Senf zeigt, wenn man die Oel-

dosis verdoppelt oder verdreifacht, die nämliche Reaction, nur bleibt die Farbe etwas matter.

Thran von Wallfisch und Stockfisch färben sich bei dem Umrühren sogleich lebendig braunroth, bis sie endlich in Tiefbraun und in Violett übergehen, ohne in's Grüne zu spielen. Wenn man sie mit 5 oder 6 Tropfen Säure mischt, so ist die Farbe viel intensiver und die violette Farbe erscheint eher.

Das Dötteröl nimmt eine graugelbliche Farbe an; wenn man jedoch statt 10 Tropfen Oel 30 hinzusetzt, so entsteht ebenfalls eine leichte Färbung in Grünblau, so dass ein Tropfen mehr es sogleich in Grau umwandelt; 5 oder 6 Tropfen Säure färben es lebhaft orangegelb.

Oliven-, Mohn- und süsses Mandelöl nehmen alle drei eine gelbe Farbe an, mehr oder weniger schmuzig oder grau, und bei einem stärkern Zusatze von Säure wird die Einwirkung nur heftiger.

Wird Leinöl mit dem Stabe umgerührt, so entsteht ein braunschwarzer Klumpen, und setzt man 5—6 Tropfen Säure hinzu, so bildet das Ganze eine harzige schwarze consistente Masse. Zwar verdicken sich alle anderen Oele ebenfalls bei einer mehr oder weniger grossen Portion Säure, doch keins in dem Grade und mit so schwarzer Farbe wie Leinöl.

Talgöl färbt sich tief schmuzigbraun und die Nüancen werden durch einen Zusatz von Säure nicht vermehrt.

Wenn im Handel ein Oel verfälscht wird, so ist es natürlich allemal ein Oel von geringerem Werthe, das man zu einem andern von höherem hinzusetzt. Daher wird man niemals Mandel-, noch Oliven-, noch Stockfischöl anwenden, um Raps- oder Rüböl zu verfälschen, aber wohl gereinigten Fischthran, Dötteröl, oder auch wohl Leinöl und bisweilen Mohnöl. Wenn man daher, durch den Geruch geleitet, z. B. eine Verfälschung durch Fischthran vermuthet, was am häufigsten geschieht, so braucht man nur auf dieselbe Glasplatte neben einander 10—15 Tropfen Rüböl, dessen Reinheit man kennt, und eben so viel Fischthran und eine gleiche Quantität von Oel, dessen Reinheit untersucht wird, zu bringen; zu jedem setzt man einen kleinen Tropfen Säure. Von der Farbe, die entsteht, schliesst man auf die Reinheit des Oeles, und durch die Nüancen zwischen dem lebhaften Roth des Fischthrans und dem Blaugrün des Rüböles kann man den Grad der Fälschung

ennen. Auf diese Art habe ich Verfälschungen, die mit Hälfte geschehen waren, genau bestimmt, was denn auch der Messung der Consistenz übereinstimmte.

Wenn man den Versuch macht, so muss man den Anfang Reactionen genau und neben einander beobachten, denn in er Viertelstunde sind die Farben nicht mehr so scharf, und grössern Sicherheit muss man ein Mal die Mengung unregt lassen und das andere Mal sie mit dem Glasstabe umren. Man darf auch nicht mehr als einen Tropfen Säure wenigstens 10 Tropfen Oel anwenden, ausserdem wird, wir weiter oben gesehen haben, die Reaction zu intensiv.

Vermuthen wir statt Fischthran die Gegenwart von Leinöl, wird sich dieses, wenn man es nicht umrührt, durch eine mlich intensiv braunrothe Färbung anzeigen, durch eine braunwarze dagegen, wenn man es umrührt. Diese letztere Farbe winnt durch einen grössern Säurezusatz an Intensität, und die nsistenz der Mischung wird ebenfalls vermehrt. Wir werspäterhin ein eben so entscheidendes Kennzeichen, als die rbe ist, in der verschiedenen Dichtigkeit der Oele kennen lernen.

Die Verfälschung durch Mohnöl kommt selten im Handel r, weil sein Preis gewöhnlich viel höher als der von Raps- d Rüböl ist, jedoch fand dieses Jahr das Umgekehrte statt, d in der That gab es Rapsöl, mit Mohnöl gemischt. In dien Fällen von Mischung ist die Färbung in's Blaugrüne sehr hwach und spielt etwas in's Gelbe, aber sie ist nicht hinreiend genug, um mit vollkommener Sicherheit auf die Verschung zu schliessen. In diesem Falle erlaubt noch das spec. wicht dieser beiden Oele, ihre Identität zu begründen. Das mliche ist mit dem Dötteröle der Fall.

Man sagt, dass zu Paris einige Male Talgöl dem Rapsöl gemischt worden sei, aber hier sind, ausser der Färbung in's aune durch Schwefelsäure, der Geruch nach Talg, die braune rbe, die saure Reaction und vorzüglich die Dichtigkeit, welche unter allen Oelen am geringsten ist, solche entscheidende chen, dass man, um betrogen zu werden, die Augen schliessen müsste.

3) Die Dichtigkeit der Oele.

Jedes Oel, vorausgesetzt, dass es von derselben Pflanze der dem nämlichen Thiere kommt, hat seine eigenthümliche

Dichtigkeit, die bei gleicher Temperatur nie mehr als um einige Tausendtheile variiren kann.

Diese Dichtigkeit findet sich bei den bis jetzt geprüften Oelen zwischen 0,900 (Talgöl) und 0,961 (Ricinusöl), das Wasser bei 15° C. als Einheit angenommen. Diess entspricht an dem hunderttheiligen Alkoholometer von Gay-Lussac den Dichtigkeiten vom 66sten Grade bis zum 34sten. Zur grössern Deutlichkeit habe ich die von Schübler aufgestellte Tabelle mit den Gay-Lussac'schen Alkoholometergraden beigefügt. Wir glaubten deswegen letzteres hinzufügen zu müssen, weil es am verbreitetsten ist und ein Hülfswerkzeug mehr erspart. Man muss nur für eine Scala sorgen, deren Grade die gehörige Entfernung haben; überdiess würde man sich leicht eine Oelwage nach demselben Principe einrichten können, indem man bei 15° Temperatur für den äussersten Punct am Ende der Scala, oder ein wenig höher, als die Dichtigkeit des Ricinusöles ist, 0,970 setzt, und in der Höhe, wo die Dichtigkeit der Oelsäure ist, 900, und diesen Zwischenraum in 70 Grade auf die Art theilt, dass jeder Grad einem Tausendtheil auf der Tabelle der Dichtigkeiten entspricht.

Tabelle über die spec. Gewichte einiger Oele.

(Aus Erdmann's Journ. f. techn. u. ök. Chemie. Bd. II. S. 380.)

Name.	Spec. Gew.	Grade an Gay-Lussac's Alkoholometer.	Grade an Fischer's Oelwage *).
Talgöl	0,9003	66°	
Rübsamenöl (*Navette*) (*Brass. napus oleifera Dec.*)	0,9128	60¾	37—38° gereinigt 38—39°.
Raps (*Colza*) (*Brass. campestr. oleif.*)	0,9136	60⅕	
Sommerrübsamenöl (*levalte*) (*Brass. praecox Dec.*)	0,9139	60	
Olivenöl	0,9176	58⅖	37—38°
Bucheckernöl	0,9225	56	

*) S. die Nachschrift der Red.

Name.	Spec. Gew.	Grade an Gay-Lussac's Alkoholometer.	Grade an Fischer's Oelwage.
gereinigter Wallfischthran	0,9231	55⅕°	
Mohnöl	0,9243	55¼	32—33°
Dötteröl (*Camelline*) (*Myagrum sativum*)	0,9252	54¾	31—32°
Leinöl	0,9347	50	29—30°
Ricinusöl	0,9611	33¾.	

Indem wir diese Tabelle durchgehen, so finden wir unter den im Handel vorkommenden Oelsorten, und besonders bei denen, die gewöhnlich zur Verfälschung dienen, deutliche Unterschiede in der Dichtigkeit; so z. B. wiegen die verschiedenen Sorten von Raps- und Rüböl bei 15° zwischen 60⅗ und 60 nach dem Alkoholometer, während das Bucheckernöl 56, Fischthran 55⅘, Mohnöl 55¼, Dötteröl 54¾ und Leinöl 50° wiegt. Wenn also Rüböl weniger als 60° anzeigte, so würde man allemal mit Sicherheit daraus schliessen können, dass es mit einem andern Oele gemischt ist. Dasselbe würde mit dem Olivenöl der Fall sein, wenn es mehr oder weniger als 58½° anzeigte. Zwar kann uns die Kenntniss der Dichtigkeit des Oeles nicht gerade angeben, mit welchem Oele die Verfälschung geschehen ist, jedoch können wir in diesem Falle zum Geruche, der bei dem Erhitzen der Oele entsteht, und zu den vergleichenden Versuchen mit der Schwefelsäure unsere Zuflucht nehmen. Ist einmal das Oel bestimmt, welches als Verfälschungsmittel angewandt worden ist, so zeigt auch das Alkoholometer mit Sicherheit an, bis zu welchem Grade diese Mischung geschehen ist.

Dieses letztere Mittel der Untersuchung ist in der That im Handel schon von Einigen angewandt worden, und ich bin erstaunt, dass seine Anwendung nicht verbreiteter ist, denn an und für sich ist es ein hinreichend guter Führer; aber wenn man es mit den beiden Mitteln vereinigt, so zweifle ich, dass man betrogen werden kann.

Bericht über die Arbeit von Heidenreich, im Namen des chemischen Comité der Société industrielle zu Mülhausen, von Penot.

Hr. Penot theilt in Folgendem die Ergebnisse einer im Auftrage des *Comité* angestellten Wiederholung der Arbeit von Heidenreich über die Oele mit.

Hr. Heidenreich schlägt drei Mittel vor, die man anwenden soll.

1) Den Geruch des Oeles, durch Erwärmung hervorgerufen. Dieses Mittel kann auf eine Verfälschung aufmerksam machen, wenn man zugleich und auf gleiche Weise das Oel riecht, welches zur Verfälschung gedient hat, wobei indessen zu bemerken ist, dass das nämliche Oel, d. h. welches von derselben Frucht und denselben Körnern kommt, nicht immer den nämlichen Geruch hat. Diess ist besonders bei dem Olivenöl der Fall, dessen Geruch je nach dem Landstriche, der es erzeugt hat, verschieden ist; auch bei anderen Oelen bemerkt man es, indem ihr Geruch verschieden ist, je nachdem sie kalt oder warm gepresst worden sind.

2) Die Einwirkung der Schwefelsäure zu 66°, sowohl beim Umrühren als auch ohne dieses. Statt der 10—15 Tropfen Oel, welche Hr. Heidenreich auf einen Schwefelsäuretropfen vorschlägt, ziehe ich vor, 20 Tropfen Oel zu nehmen. Er hat auf Glasplatten über einem Stück weissen Papieres die Versuche angestellt, die meinigen geschahen auf weissen Porcellanschalen. Die Versuche zeigen, dass jedes Oel seine besondere Reaction hat, jedoch wird die von mir beigefügte Tabelle zeigen, dass einige Differenzen stattfinden. Ob diess darin liegt, dass Einer von uns mit einem unreinen Oele die Versuche angestellt hat, oder ob das Alter und die Bereitungsart einen Einfluss haben, werde ich später untersuchen. Es schien mir nicht ohne Nutzen zu sein, ausser Schwefelsäure eine gesättigte Lösung von chromsaurem Kali in Schwefelsäure anzuwenden. Hierbei habe ich ebenfalls nur einen Tropfen zu 20 Tropfen Oel angewandt, und umgerührt. Jede der 20 Sorten, welche ich so versucht habe, hat eine eigenthümliche Reaction, die zur Unterscheidung von anderen dient. Ich habe in einer Tabelle die durch diese beiden Körper erzeugten Reactionen vereinigt.

Wie Hr. Heidenreich, habe ich ebenfalls die Oelsäure den Oelen zugefügt, weil sie ebenfalls zur Verfälschung angewandt wird. Ich muss noch bemerken, dass es sehr schwer ist, die durch die Reagentien hervorgebrachten Farben gut zu beschreiben. Man muss jedes Mal, wenn man ein Oel untersucht, zugleich dasselbe in reinem Zustande vornehmen.

Einwirkung eines Tropfens vom Reagens auf 20 Tropfen Oel.

Name des Oeles.	Schwefelsäure, nicht umgerührt.	Schwefelsäure, umgerührt.	Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali.
Oelsäure.	Röthlich. Fleck, mit röthlichem Hof.	Rothbraun.	Rothbraun.
Süssmandelöl.	Zeisiggelb, mit orangefarbenen Flecken.	Schmuzig-grün.	Gelbliche Klümpchen
Wallfisch-thran.	Röthl. Klümpchen auf braunem Grunde.	Weinhefe.	Braunrothe Klümpchen auf braun. Grunde.
Hanföl.	Braune Klümpchen auf gelbem Grunde.	Grünlich-braun.	Gelbe Klümpchen auf grünem Grunde.
Rapsöl.	Kaum bemerkliche Flecken.	Grün.	Gelbe Klümpchen auf vom Chrom grün gefärbt. Grunde.
Leberthran.	Tiefroth.	Tiefroth.	Tiefroth.
Leinöl vom Oberrhein.	Tief rothbraun.	Braune Klümpchen auf grauem Grunde.	Braune Klümpchen auf einem fast ungefärbt. Grunde.
Leinöl von Paris.	Rothbraun, weniger tief gefärbt.	Geronnen, braun, auf grünem Grunde.	Braune Klümpchen auf vom Chrom grün gefärbt. Grunde.
Madia sativa.	Schwach rothbraun, unten e. leichte, in's Graue gehende Schicht.	Olivengrün.	Leichte braune Klümpchen auf olivenfarbenem Grunde.
Rübsamenöl, 1 Jahr alt, bei gelinder Wärme gepresst.	Grün.	Bläulich-grün.	Gelbe Klümpchen auf einem chromgrünen Grunde.

Name des Oeles.	Schwefelsäure, nicht umgerührt.	Schwefelsäure, umgerührt.	Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali.
Rübsamenöl, 1 Jahr alt, gepresst bei einer schwachen Hitze, von einer andern Fabrik.	Grün.	Bläulich-grün.	Gelbe Klümpchen, zahlreicher, auf schmuzig-grünem Grunde.
Rübsamenöl, frisch.	Grün.	Bläulich-grün.	Gelbe Klümpchen auf vom Chrom grünem Grunde.
Nussöl.	Gelbbraun.	Geronnen, tiefbraun.	Braune Klümpchen.
Nussöl, 1 Jahr alt.	Gelb.	Schmuzigbraun, weniger tief gefärbt.	Braune Klümpchen.
Nussöl, 1 Jahr alt, aus einer andern Fabrik.	Orangegelb.	Schmuzigbraun.	Braune Klümpchen.
Olivenöl von Beaucaire.	Schwach gelb.	Schmuzigbraun.	Olivenbraun.
Olivenöl.	Orangegelb.	Bräunlichgrau.	Braun.
Olivenöl, Maschinenöl aus gegohrnen Oliven.	Orangegelb.	Bräunlichgrau.	Braun.
Mohnöl, frisch, in der Kälte gepresst.	Gelbe Flecken.	Bräunlich-olivenfarbig.	Gelbe Klümpchen auf weissem Grunde.
Mohnöl, 1 Jahr alt, bei einer gelind. Wärme gepresst.	Grünliche Flecken.	Schwachgrün.	Gelbe Klümpchen auf grünem Grunde.
Ochsenklauenfett.	Gelbe schwache Flecken.	Schmuzigbraun.	Braune Flecken auf braunem Grunde.
Ricinus, einheimisch.	Gelbe leichte Flecken.	Fast ungefärbt.	Wenig grün.

Man wird bei dem Durchlesen dieser Tabelle bemerkt haben, dass das nämliche Oel mit demselben Reagens nicht gleiche Resultate liefert. Diess hängt von dem Orte ihrer Er-

nung, von ihrem Alter und der Art ihrer Fabrication ab. Untersucht man indessen ein Oel mit einem ganz reinen zu gleicher Zeit, so wird man, wo nicht zu der Ueberzeugung einer Verfälschung, doch wenigstens zu der Wahrscheinlichkeit derselben gelangen. So habe ich durch Zusatz bald von Wallfischthranöl, bald von Leinöl oder Oelsäure zu 10 Th. Rapsöl folgende Resultate erlangt:

Name d. Mischung.	Schwefelsäure, nicht umgerührt.	umgerührt.	Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali.
Rapsöl mit Fischthran.	Rötherer Grund als bei Rapsöl.	Bräunlich-olivenfarbig.	Röthl. Klümpchen auf grauem Grunde.
Rapsöl mit Leinöl.	Kein merklicher Unterschied von dem Rapsöl.	Olivenfarbig.	Röthere und zahlreichere Klümpchen auf einem sehr dunkelgrünen Grunde.
Rapsöl mit Oelsäure.	Kein merklicher Unterschied vom Rapsöl.	Grünlich-braun.	Bräunliche Klümpchen auf olivenfarbigem Grunde.

Nachdem man sich, so weit es möglich ist, versichert hat, dass eine Verfälschung stattgefunden hat, so versucht man, das hinzugesetzte Oel zu erkennen, sei es durch die Reagentien selbst, sei es durch den Geruch, indem man es gelinde erwärmt, wie es weiter oben beschrieben worden ist. Hat man dieses Oel gefunden, so setzt man von diesem kleine Portionen zu dem ganz reinen Oele von der untersuchten Sorte. Man prüft jede Mischung durch die Reagentien, bis man ganz ähnliche Resultate erlangt hat, als das zu untersuchende Oel giebt. Man wird so annäherungsweise das Verhältniss der beiden gemischten Oele erkennen.

3) Die Dichtigkeit. Zu diesen beiden, schon genannten Kennzeichen hat Hr. Heidenreich noch ein drittes, die Dichtigkeit der Oele, hinzugefügt, um den Versuchen mehr Sicherheit zu geben. Ich glaube, dass Oele desselben Namens, gleich rein, aber nicht identisch, nicht immer dieselbe Dichtigkeit haben müssen. Aber vielleicht findet wenig Unterschied in dieser Hinsicht statt, und ich habe fast stets die von Hrn. Heidenreich angegebene Dich-

tigkeit gefunden. Wenn das Alkoholometer und der Geruch des zu untersuchenden Oeles eine Verfälschung vermuthen lassen, so kann man seine Zuflucht zu den schon angegebenen Reactionen nehmen, um die Natur und die Menge des hinzugesetzten Oeles zu erkennen.

Nachschrift.

Bei Gelegenheit einer gerichtlichen Untersuchung, welche zum Zwecke hatte, über die Reinheit oder Verfälschung einer Quantität von Rüböl zu entscheiden, habe ich mich von der Wichtigkeit der Bestimmung des spec. Gewichtes der Oele für die Erkennung derselben überzeugt. Mehrere Proben verschiedener Oele, meist in der hiesigen Gegend erzeugt, zeigten genau die spec. Gewichte, welche Schübler (*Erdm. Journ. f. techn. u. ök. Chemie, Bd. II. S. 380*) ihnen zuschreibt, ungeachtet der verschiedenen klimatischen Verhältnisse, unter welchen sie erzeugt waren, und der verschiedenen Jahrgänge, so wie der wahrscheinlich verschiedenen Bereitungsmethoden. In der That bedient man sich auch in Sachsen allgemein und seit längerer Zeit zur Prüfung der Oele eines von dem Mechanikus Fischer in Leipzig construirten Aräometers, einer sogenannten Oelwage, welche das spec. Gewicht der Oele in Graden in der Art angiebt, dass reines Rapsöl 37—38°, Hanföl 30—31° u. s. w. zeigt. Ich habe mich von der Zweckmäßigkeit dieser Oelwage durch Vergleichungen ihrer Grade mit genauen spec. Gewichtsbestimmungen überzeugt.

Als ein sehr gutes Hülfsmittel bei dergleichen Prüfungen kann ich ferner die Untersuchung der Tropfbarkeit der Oele empfehlen, welche die Verfasser vorstehender Abhandlungen nicht speciell erwähnt haben. Man vergleiche darüber Schübler's oben citirte Abhandlung. E.

XC.

Ueber basisches Jodzink.

Von

WILH. MÜLLER in Jena.

Unter denselben Umständen, unter welchen sich nach Schindler's Angabe *(Berzelius's Lehrb. der Chem. Bd. IV. S. 475)* das dreifach-basische Chlorzink (= $ZnCl_2 + 3ZnO + 2aq$) bildet, entsteht auch ein basisches Jodzink, welches auch von derselben stöchiometrischen Zusammensetzung sein dürfte. Bereitet man sich nämlich, etwa Behufs der Darstellung des Jodkaliums, nach der neuerdings vorgeschlagenen und sehr vortheilhaften Methode mit Jodzink, eine Auflösung von Zinkjodür durch Uebergiessen von Zink mit Wasser, Erwärmen und portionenweises Eintragen von Jod, und filtrirt dann die nach längerem Stehenlassen mit überschüssigem Zink und durch stärkeres Erwärmen farblos gewordene Flüssigkeit *noch heiss* von dem überschüssigen Zink und den dabei befindlichen schmuzigen Flocken von Eisenoxyd ab, oder wäscht man, wie Girauld *(Archiv d. Pharm. XXIX. 346)* vorschreibt, dieses Zink und Eisenoxyd, wenn man auch *kalt* filtrirte, mit *heissem* Wasser aus, so bemerkt man, dass die Flüssigkeit beim Erkalten sich trübt und endlich einen weissen Niederschlag, wenn auch nur in geringer Menge, absetzt, welcher nach angestellter Analyse als ein basisches Jodzink zu betrachten ist. Bei der Bildung von 5528 Th. Zinkjodür werden 12 Th. dieser Verbindung erhalten.

Es scheint nun dieselbe bis jetzt nicht bekannt oder wenigstens nicht berücksichtigt worden zu sein, wiewohl Girault *a. a. O. S. 347)* erwähnt, dass das bei der Zersetzung der Jodzinklösung durch kohlensaures Kali als Nebenproduct erhaltene basisch-kohlensaure Zinkoxyd eine kleine Menge eines unlöslichen Zinkoxyjodürs enthalte, worin ihm auch Andere in sofern beistimmen, als sie angeben, jener Niederschlag von basisch-kohlensaurem Zinkoxyd sei oft jodhaltig und daher zur directen Benutzung auf reines Zinkoxyd nicht geeignet. Es lässt sich aber dieses basisch-kohlensaure Zinkoxyd nicht nur völlig rein von fremden Metallen, sondern auch jodfrei erhal-

ten, wenn man entweder die Jodzinklösung erst nach dem *Erkalten* von dem überschüssigen Zink und dem dabei befindlichen Niederschlage abfiltrirt, oder noch besser, wenn man nach Duflos (dessen *Pharmaceut. Experimentalchemie, S. 340)* die Lösung des Zinkjodürs mit überschüssigem Zink noch 24 Stunden kalt in Berührung lässt und dann filtrirt. In beiden Fällen bleibt das in einer heissen Jodzinkauflösung auflösliche basische Jodzink bei dem rückständigen Zink und Eisenoxyd zurück und braucht wegen seiner geringen Menge (ökonomisch) kaum berücksichtigt zu werden. Dass der Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd von Eisen sowohl als auch von anderen fremden Metallen völlig rein erhalten werde, bestätigen auch Giraült *(a. a. O.)* und Eder in seiner Abhandlung über das Jodkalium (in dems. Bde. d. *Archivs, S. 321)*.

Darf ich hierbei zugleich noch etwas hinzufügen, so ist es die Mittheilung über das Resultat einiger Versuche, die ich anstellte, um die Empfindlichkeit und Grenze der Reaction von Jodwasserstoff- und Jodsäure auf einander in ihrem mit Kali verbundenen Zustande, bei Zusatz von verdünnten, namentlich auch organischen Säuren, auszumitteln, und um auf den Werth aufmerksam zu machen, welchen dieses Verhalten als Methode zur Prüfung des officinellen Jodkaliums auf einen Gehalt an jodsaurem Kali, namentlich für den Pharmaceuten haben muss, wie sie auch, und zwar zuerst von Simon *(Berl. Jahrb. für Pharm. XXXVI. 217)*, angegeben und bis jetzt wohl nur von Duflos (in seinem *Chem. Apothekerbuche*) und von Otto (in *Graham's Lehrb. der Chem.*) aufgenommen worden ist. Hat man ein Jodkalium, welches nur $^1/_{60000}$ jodsaures Kali in seiner Mischung hat, so kann man diesen Gehalt noch bei 15000facher Verdünnung durch eine gelbe, besonders nach einigen Augenblicken intensiver werdende Färbung erkennen, welche ein Zusatz von wenigen Tropfen einer sehr verdünnten Säure, z. B. Essigsäure, hervorruft.

XCI.

Ueber das Atomgewicht des Lanthans.

Von

CHOUBINE, Bergingenieur.

(Bull. scient. de l'Acad. de St. Petersb. 1842.)

Anfang December des verflossenen Jahres beauftragte mich . Hess mit der Analyse des von Hrn. G. Rose neuerlichst deckten *Tschewkinits*. Das Mineral besteht aus Kieselsäure, m Oxydul des Eisens, des Cers, Lanthans und aus Titanre, mit geringer Beimengung von Thonerde und Kalk.

Um eine genaue Ansicht über die Zusammensetzung dies Minerals zu erhalten, widmete ich mich einigen Untersuungen über die chemischen Eigenschaften des Lanthanoxyds und s Atomgewicht dieser Substanz.

Um das Lanthanoxyd zu diesem Zwecke zu gewinnen, löste ich gegen 80 Gr. Tschewkinit in Königswasser auf, bei nur die Kieselsäure zurückblieb. Die durch Ammoniak utralisirte Auflösung wurde durch benzoesaures Ammoniak m Eisenoxyde befreit und aus der abfiltrirten Lösung Lanthanoxyd und Ceroxyd durch Ammoniak zusammen gefällt. Der luminöse Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und rk geglüht.

Die geglühten Oxyde wurden mit Salpetersäure, welche t 100 Thl. Wasser verdünnt war, bei gelinder Wärme digeit und die abfiltrirte, nur lanthan- und kalkhaltige Flüssigkeit rch Ammoniak vom Lanthanoxyde befreit. Um dieses von er Spur von Kalkerde zu trennen, wurde es in einer Salzlösung aufgelöst und durch Ammoniak nochmals gefällt, obei es frei von jeder Beimengung niederfiel.

Die Auflösungen des Lanthanoxyds in Säure verhalten sich gen die Reagentien folgendermaassen:

1. Kali bringt darin einen weissen voluminösen Niederhlag hervor, der im Uebermaasse des Fällungsmittels unlösh ist.

2. Ammoniak verhält sich auf dieselbe Weise.

3. Einfach- und doppelt-kohlensaures Kali oder Ammoniak ewirken einen weissen Niederschlag, welcher im Uebermaasse es Fällungsmittels unlöslich ist.

4. Die neutralen oxalsauren Salze bringen einen weissen verförmigen Niederschlag von oxalsaurem Lanthanoxyd he welcher in Wasser, neutralen oder alkalischen Salzlösu unlöslich ist.

5. Phosphorsaures Natron giebt einen weissen, in Si löslichen Niederschlag.

6. Ein Schwefelwasserstoffstrom oder Schwefelwasser wasser bringen keinen Niederschlag hervor.

7. Eine Schwefelammoniumlösung bewirkt einen we voluminösen Niederschlag, welcher nur Lanthanoxydhydra

Um das Atomgewicht des Lanthans zu bestimmen, wandelte ich das Oxyd in Chlorür und in das Doppelsalz schwefelsaurem Lanthanoxyd-Kali.

1. Ueber das Oxyd wurde in der Glühhitze Chlorwas stoffsäure geleitet. 1,8385 Gr. gaben 2,9800 Gr. Lanthanchlo

2. Dieses Salz, in Wasser gelöst, lieferte, mit salpeters rem Silberoxyd gefällt, 5,9769 Gr. Chlorsilber oder 1,4 Chlor. Der erste Versuch giebt das Atomgewicht 451,8 der zweite 451,956. Mittel 451,914.

3. 6,0 Gr. schwefelsaures Lanthanoxyd-Kali gaben:

		Sauerstoffmenge
Lanthanoxyd	1,5414	0,2792
schwefelsaure Baryterde 8,149		
also Schwefelsäure	2,8009	1,6766
schwefelsaures Kali 3,050		
also Kali	1,6490	0,2795
	5,9913	

Die Sauerstoffmengen im Kali und Lanthanoxyd sind gl und zusammen ein Drittel der in der Schwefelsäure; d ist das Lanthanoxyd = Ln. Aus der letzten Analyse folgt Atomgewicht zu 451,879.

Nachschrift der Redaction.

Vor Kurzem hat Hr. Rammelsberg gleichfalls das At gewicht des Lanthanoxyds festzustellen gesucht*) und es

*) Dies. Journ. XXV. 226. Pogg. Ann. LV. 66.

der Zerlegung des schwefelsauren Salzes zu 454,86 gefunden. Die Methode, welche in beiden Fällen angewandt worden ist, um das Ceroxyd von dem Lanthanoxyd zu trennen, das geglühte Gemenge mit sehr schwacher Salpetersäure zu digeriren, ist jedoch keineswegs geeignet, um eine völlige Scheidung zu bewirken. Es gelang uns nicht, hierdurch ein Lanthanoxyd zu gewinnen, welches durch schwefelsaures Kali durchaus nicht mehr gefällt wurde, und eben so erwies sich das zurückbleibende Ceroxyd stets noch lanthanhaltig. Jene Trennungsmethode konnte wohl benutzt werden, um eine neue Substanz von verschiedenem Verhalten in dem gemischten Ceroxyd nachzuweisen, nicht aber, um beide Stoffe völlig von einander zu scheiden.

Da Hr. Mosander bereits vor 4 Jahren das neue Metall entdeckt hat und nicht anzunehmen war, dass er sich von der Untersuchung eines so interessanten Gegenstandes zurückgezogen hätte, so lag wohl die Vermuthung nahe, dass dieser geschickte Chemiker hierbei auf Schwierigkeiten gestossen sei, welche bei so einfachen Untersuchungen wie die über die Zusammensetzung der Metalloxydsalze sonst nicht aufzutreten pflegen. Es war daher vielleicht etwas zu schnell, schon jetzt, ohne Hrn. Mosander's Arbeit abzuwarten, das nach einer so unsichern Methode gereinigte Lanthanoxyd stöchiometrisch bestimmen zu wollen.

Die Vermuthung, dass noch besondere Umstände bei den Untersuchungen der Cer- und Lanthanverbindungen zu berücksichtigen seien, hat sich in der That bestätigt. Hr. Mosander hat nämlich in der letzten Versammlung der skandinavischen Naturforscher die interessante Thatsache mitgetheilt, dass er in allen cer- und lanthanhaltigen Mineralien ein *drittes neues Metall* entdeckt habe, dem er den Namen *Didym* (δίδυμος, zweifach, Zwilling) gegeben hat, der Aehnlichkeit mit dem Lanthan wegen. Die Trennung der Cers und Lanthans von diesem neuen Metalle ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden und auf gewöhnlichem Wege nicht zu erreichen. Da sich alle drei Metalle in allen cerhaltigen Mineralien und daher auch in allem früher dargestellten Ceroxyde befanden, und zwar Lanthan und Didym in nicht geringer Menge, so gehören dieselben keineswegs zu den seltensten Elementen.

Unabhängig von Hrn. Mosander hat auch Hr. Scheerer in Christiania bei der Untersuchung einiger norwegischen Mineralien Beobachtungen gemacht, welche aus den Reactionen der bekannten Metalle nicht zu deuten waren, jedoch durch die Eigenschaften des Didyms hinlänglich erklärt werden konnten.

Wir hoffen, recht bald nähere Nachrichten über diesen interessanten Gegenstand geben zu können und durch Hrn. Mosander die vollständige Untersuchung des Lanthans zu erhalten.

XCII.

Bericht über die Vergiftung mit Antimon und die Schwierigkeiten, welche seine Anwesenheit bei Arsenikvergiftungen herbeiführen kann.

Von

DANGER und FLANDIN.

(Compt. rend. Juin 1842. p. 896.)

Das Verfahren, um in thierischen Materien die allergeringsten Mengen von Antimonpräparaten nachzuweisen, beruht nur in einer Modification desjenigen, welches wir zur Auffindung von Arsenik angewandt haben, einer Modification, die durch die chemischen Eigenschaften des Antimons bedingt wird.

In den Fällen von Arsenikvergiftung, welche durch Anwesenheit des Antimons verwickelter werden, glauben wir, daß ihre Aufsuchungsmethode die Operationen zur Trennung beider Körper abkürzt und erleichtert.

Wir haben Vergiftungen hervorgerufen theils mit Antimonpräparaten, theils durch ein Gemenge von Brechweinstein und arseniger Säure. Das Antimon wird dabei viel leichter durch die Nierensecretion ausgeschieden als Arsenik. Wir glauben, durch chemische Analysen dargethan zu haben, daß das Antimon nicht unterschiedslos alle Organe berührt, und daß es fast ausschliesslich in der Leber wieder gefunden, und wo dieß bei einigen Ausnahmen nicht stattfand, so haben wir es doch nicht in den Lungen, im Nerven-, Muskel- und Knochensystem gefunden.

Dieser Umstand brachte uns zu der Vermuthung, dass die unassimilirbaren Stoffe in den Organismus nicht etwa wie eine Flüssigkeit in einen Schwamm eindringen, dass die Absorption nicht ein blos physisches Phänomen ist und dass der Gefässreichthum der Organe nicht hinreicht, um diese physiologische Thatsache zu erklären. Je nach seiner Natur scheint jedes Gift eine Einwirkung auf die näheren oder ferneren Bestandtheile des Körpers auszuüben, aber von Seiten dieser Bestandtheile findet eine Einwirkung statt, welche sowohl von der innern Constitution der Organe als von der Lebensthätigkeit des Subjects abhängt.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind im Allgemeinen:

1) Es ist leicht, das Antimon zu erkennen, wenn es in kleinen Mengen mit den thierischen Materien verbunden ist; wir waren im Stande, es mit derselben Genauigkeit wie Arsenik zu sammeln.

2) Das Verfahren, welches uns die besten Resultate lieferte, ist folgendes: die organische Verbindung durch Schwefelsäure zu zerstören, dann im Augenblicke des Flüssigwerdens und des Abkühlens salpetersaures Natron hinzuzusetzen, die Verkohlung zu vollenden und die getrocknete Kohle mit einem durch Weinsteinsäure angesäuerten Wasser auszuziehen; dann diese Flüssigkeit den weiteren Prüfungen zu unterwerfen, die zur nähern Charakteristik des Antimons angewandt werden.

3) In den Fällen einer Arsenikvergiftung, die durch Anwesenheit des Antimons complicirt sind, schien uns der Apparat, den wir zur Auffindung des Arseniks angegeben haben, die zur Trennung beider Körper nothwendigen Operationen zu vereinfachen und zu erleichtern *).

4) Im Gegensatze zum Arsenik wird das Antimon durch Nierenabsonderung leicht ausgeschieden. In Vergiftungen durch Antimonpräparate ist es besonders die Leber, in welcher man das Antimon wiederfindet. Man findet es aber nicht in den Lungen und eben so wenig in dem Nerven-, Muskel- und Knochensystem.

5) Diese Localisation der Gifte ist eine vortreffliche Thatsache zur Lösung gewisser gerichtlich-medicinischer Fragen, z. B. der simulirten Vergiftungen.

---

*) Dies. Journ. XXV. 308.

6) Diese Thatsache scheint uns den physiologischen und therapeutischen Untersuchungen einen neuen Weg zu bahnen.

Literatur.

Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie. Von Justus Liebig. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn. 1842. gr. 8. 342 S.

Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. Von Justus Liebig. 4. Aufl. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn. 1842. gr. 8.

Beleuchtung der organischen Chemie des Hrn. Doctor J. Liebig in ihrer Anwendung auf Agricultur etc. Von Dr. F. X. Hlubeck, Prof. der Land- u. Forstwirthschaftslehre etc. Grätz 1842.

(Eine Würdigung dieser Schrift von J. L. unter derUeberschrift: Hlubeck u. die organ. Chemie, s. in d. Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. XLI. Heft 3.)

Hr. Dr. Justus Liebig in Giessen und die Pflanzenphysiologie. Von M. J. Schleiden, Dr. u. Prof. in Jena. Leipzig, bei Engelmann. 1842. 8. 37 S.

Ueber Liebig's Theorie der Pflanzenernährung und Schleiden's Einwendungen gegen dieselbe. Von Karl Winkelblech, Prof. in Cassel. Cassel, bei Th. Fischer (Krieger'sche Buchhandl.). 8. 31 S.

(Die Schlussworte lauten: Wie viel klüger hätte Schleiden gethan, von einem grossen Manne zu lernen, als ihn anzufeinden, und wie viel leichter ist das letztere, als ihm ähnlich zu sein.)

Ueber den Einfluss der Chemie auf die Ermittelung der Völker der Vorzeit, oder Resultate der chemischen Untersuchung metallischer Alterthümer, insbesondere der in den Ostseegouvernements vorkommenden etc. Von Dr. Fr. Göbel, Prof. der Chemie etc. Erlangen, bei F. Enke. 8. 38 S.

Handbuch der Naturgeschichte. Von Dr. J. A. Wagner. 3. Band. Naturgeschichte des Mineralreiches. A. u. d. T.:

Naturgeschichte des Mineralreiches, nach den Vorlesungen des Dr. J. N. Fuchs. Mit 4 Figurentaf. Kempten, b. Dannheimer. 1842.

Die Physik in ausführlicher populärer Darstellung etc., für die Gebildeten beiderlei Geschlechts bearbeitet von Dr. M. v. Poppe, Hofrath etc. 1. Liefr. (Das Ganze 7 Liefr.) Zürich, Schulthess. 1842.

XCIII.

Ueber die Zusammensetzung des Wassers.

Von

DUMAS *).

(Compt. rend. des séances de l'Acad. des sciences. No. 15. 11. Avril 1842.)

Ich habe früher die mit Hrn. Stas unternommene Arbeit über die Zusammensetzung der Kohlensäure mitgetheilt; Boussingault und ich haben Analysen ausgeführt, welche die Zusammensetzung der Atmosphäre feststellten, jetzt will ich das Resultat der Untersuchung bekannt machen, welche ich unablässig über die wahre Zusammensetzung des Wassers und Ammoniaks angestellt habe und welche die für die allgemeine Physiologie nöthigen Bestimmungen vervollständigen wird.

Das Wasser ist aus Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, und man hat das Verhältniss, in welchem die beiden Gase sich vereinigen, sowohl durch Messung als auch durch Wägung genau zu bestimmen gesucht. Diese beiden Methoden sind von den Herren Berzelius und Dulong zur Ausführung gebracht worden und haben beide zu demselben Resultate geführt, welches ohne Widerspruch als Wahrheit angenommen worden ist.

Ich werde zeigen, dass diese zufällige Uebereinstimmung von einem doppelten Irrthume herrührt, welcher der Kritik der Chemiker schwerlich entgangen sein würde, wenn diese nicht seit langer Zeit gewohnt gewesen wären, ohne weitere Erörterung die von Hrn. Berzelius festgestellten Atomgewichte anzunehmen.

Es geht aus meinen Untersuchungen hervor, dass das Wasser dem Gewicht nach aus 1000 Th. Wasserstoff und 8000 Th. Sauerstoff zusammengesetzt ist, d. h. dass diese Körper sich in dem einfachen Verhältnisse von 1:8 verbinden.

---

*) Diese Untersuchungen sollten gemeinschaftlich mit Hrn. Stas unternommen werden, aber die Berufung desselben zur Lehrstelle der Chemie an der polytechnischen Schule zu Brüssel hat ihm nicht erlaubt, an anderen Versuchen Theil zu nehmen als an denen, welche wir als die vorbereitenden betrachten; ich habe demnach alle bei der Ausführung dieser Arbeit begangenen Fehler allein zu vertreten.

Die Herren Berzelius und Dulong haben ungefähr dasselbe Verhältniss angenommen, denn sie betrachten das Wasser als aus 1000 Th. Wasserstoff und 8008 Sauerstoff zusammengesetzt. Wenn diese Zahl das wirkliche Resultat ihrer Versuche ausdrückte, so würde die Berichtigung, welche ich jetzt vorschlage, sehr unbedeutend und die lange Reihe von schwierigen Untersuchungen, die ich anstellte, sehr unnütz erscheinen.

Wenn man aber auf die Untersuchungen meiner berühmten Vorgänger zurückblickt, so wird man finden, dass sie auf falsche Bestimmungen der Dichtigkeit des Wasserstoffes und Sauerstoffes gegründet sind, denn es ist unterdessen erwiesen worden, dass die Dichtigkeit des Sauerstoffes nicht 1,1026 ist, und ich werde zeigen, dass die des Wasserstoffes nicht durch die Zahlen 0,0688 oder 0,0687, zwischen welchen die Herren Berzelius und Dulong schwanken, ausgedrückt wird.

In der That, wenn man annimmt, dass Wasserstoff und Sauerstoff sich in dem Verhältnisse von 2:1 dem Volumen nach verbinden, und wenn man versucht, hieraus die Zusammensetzung des Wassers dem Gewichte nach aus der Dichtigkeit dieser beiden Gase abzuleiten, indem man die Dichtigkeit des Wasserstoffes, wie sie von den Herren Berzelius und Dulong festgestellt ist, und die von Boussingault und mir bestimmte Dichtigkeit des Sauerstoffes annimmt, so findet man nicht das Verhältniss 1000 zu 8000, noch das von 1000 zu 8008, sondern das von 1000 zu 8010, welches natürlich nicht anzunehmen ist. Da jedoch Alles glauben lässt, dass der Wasserstoff auf keine merkliche Weise vom Sauerstoffe in der Art, auf welche sich die beiden Gase unter verschiedenem Drucke verhalten, unterschieden ist, und dass ihr Ausdehnungscoëfficient keinen schätzungsfähigen Einfluss auf das Verhältniss, welches uns beschäftigt, ausübt, so muss entweder die Dichtigkeitsbestimmung des Wasserstoffes von Dulong ungenau, oder das Gesetz des Hrn. Gay-Lussac über die Verbindung der Gase nur eine Annäherung sein. In jedem Falle war es nothwendig, die Dichtigkeit des Wasserstoffes zu bestimmen, und man konnte nur aus den bis jetzt bekannten Dichtigkeiten der Gase auf die genaue Zusammensetzung des Wassers schliessen.

Aber Hr. Berzelius hat die Zusammensetzung des Wassers aus einem mehr directen Versuche abgeleitet. Er redu-

te Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas, und indem er das mit ier bekannten Menge Sauerstoff gebildete Wasser sammelte, nte er daraus auf die Zusammensetzung des Wassers schliessen.

Hr. Berzelius hat drei Versuche dieser Art angestellt, lche ihm im Mittel 1000 Wasserstoff auf 8008 Sauerstoff ben. Ein englischer Chemiker, Prout, hat schon die Mei- ng ausgesprochen, dass das Wasser wohl 1000 Wasserstoff f 8000 Sauerstoff enthalten könne, aber man setzte ihm das sultat dieser Versuche entgegen, um zu zeigen, dass solche rhältnisse nur Spiele des Geistes wären, welche keine Be- cksichtigung verdienten.

Um zu zeigen, bis zu welchem Puncte man sich bei die- Bestimmungen durch ein unbegrenztes Vertrauen leiten liess, nügt es, die Zahlen zu vergleichen, welche aus den drei rsuchen des Hrn. Berzelius hervorgehen.

1. Versuch.	1000	Wasserstoff	=	8042	Sauerstoff,
2. —	1000	—	=	7936	—
3. —	1000	—	=	8053	—
				24031.	

Mittel = 8010.

Dass man die Zahlen 805, 804 und 793, deren Mittel 1 ist, gefunden hat, berechtigt gewiss nicht, zu schliessen, ss die wahre Zahl nicht 800 sei. Man kann nicht für $1/800$ ben, wenn man nur drei Versuche angestellt hat, welche ter sich um $12/800$ differiren, und mit Versuchen, deren Zah- um $1/66$ von einander abweichen, kann man nicht berech- t sein, die Aenderung von $1/800$ zu verwerfen, welche hin- chte, um das Mittel dieser Resultate mit den Ansichten des . Prout in Uebereinstimmung zu bringen.

Gestehen wir, dass die Ansichten des Dr. Prout noch ht einer so strengen und gründlichen Betrachtung unterwor- worden sind, als sie verdienten. Ich weiss nicht, ob diese nsichten in ihrer ganzen Ausdehnung wahr sind, aber, um ss zu wissen, muss man die Bestimmungen der Atomgewichte einem grössern Maassstabe wieder aufnehmen, das Mittel f die Resultate zahlreicher Versuche gründen und keine der rrectionen vernachlässigen, welche die Physik an die Hand giebt.

Wenn diese Correctionen in den Versuchen des Hrn. Ber- lius angebracht worden wären, so würden die von dem

angenommenen Mittel bereits abweichenden Resultate sich davon noch mehr entfernen.

Die erste mit dem rohen Resultate des Versuches vorzunehmende Correction würde darin bestehen, das Gewicht des gebildeten Wassers auf den luftleeren Raum zurückzuführen, um das absolute Gewicht zu erhalten. Diese Correction beträgt nicht weniger als 10—12 Mgr. vom Gewicht des Wasserstoffes bei Versuchen, welche man bis auf 1 Mgr. genau ausführen zu können glaubte.

Auf gleiche Weise muss auch das Gewicht des angewandten Sauerstoffes auf den luftleeren Raum zurückgeführt werden.

Andrerseits verlangt die Trocknung des Wasserstoffgases viel genauere Vorsichtsmaassregeln, als Berzelius angewandt hat. Er setzte in der That voraus, dass ein Gasstrom zur absoluten Trockenheit gelangt, wenn er eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre rasch durchstreicht. Die Erfahrung und theoretische Gründe zeigen, dass diess nicht der Fall ist. Das Gas, welches bei der Umwandlung in Wasser verschwindet, bietet dem Dampfe einen Raum dar, welcher, indem er verschwindet, seine Verdichtung bestimmt. Also verbindet sich alles hygrometrische Wasser des verbrauchten Gases mit dem Wasser, welches durch den Versuch entsteht, wenn das verbrannte Wasserstoffgas nicht trocken ist.

Endlich angenommen, die Gewichte wären auf den luftleeren Raum zurückgeführt und die Gase ganz trocken, so würden die Versuche des Hrn. Berzelius schon deshalb viel Zweifel über die wahre Zusammensetzung des Wassers übrig lassen, weil sie blos mit 10—12 Gr. angestellt sind.

Diese Versuche sind demnach zu wenig zahlreich, sie sind in einem zu kleinen Maassstabe angestellt, man hat nicht die unumgänglich nothwendigen Correctionen dabei angebracht, welche die daraus abgeleiteten Zahlen ganz verändern würden; alle diese Gründe mussten mich bestimmen, diese Versuche wieder aufzunehmen. Meine erste Sorge war, mir vollkommen reines Wasserstoffgas zu verschaffen. Zu diesem Zwecke glaubte ich nichts versäumt zu haben durch Anwendung sehr einfacher Mittel, die allgemein für gut befunden und angenommen worden sind von Chemikern, die seit langer Zeit von meinen Versuchen Kenntniss genommen haben.

Das durch Zink, Wasser und Schwefelsäure erhaltene Wasserstoffgas kann durch Stickstoffoxyde, schweflige Säure, Arsenikwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas verunreinigt sein.

Die Stickstoffoxyde rühren von der unreinen Schwefelsäure her; man muss sich daher stets vor der Anwendung ihrer Reinheit versichern. Schweflige Säure findet sich manchmal in der Schwefelsäure, wenn man durch einen Strom schweflige Säure sie von der Verbindung mit Stickstoffoxyden zu reinigen versucht hat. Von dem Wasserstoffgas fortgerissen, geht sie mit ihm fort und verursacht grobe Fehler.

Arsenik- und Schwefelwasserstoffgas zeigen sich fast constant bei diesen Versuchen, das letztere besonders.

Man muss sich daher nur reiner Schwefelsäure bedienen und das Gas durch einige Flüssigkeiten leiten, welche fähig sind, die Spuren von Arsenik und Schwefelwasserstoffgas, die es enthält, wegzunehmen. Eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd nimmt das Schwefelwasserstoffgas weg, eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd absorbirt ihrerseits das Arsenikwasserstoffgas. Ich bringe diese Auflösungen in Uförmig gebogene, mit Glasstücken angefüllte Röhren, die der Flüssigkeit mehr Oberfläche geben und sie zu dem bestimmten Zwecke tauglicher machen.

Am Ende des Versuches bildet gewöhnlich die gefärbte Flüssigkeit in den Röhren, welche beinahe 1 Meter lang sind, eine Zone, welche nicht weiter als 3 oder 4 Centimeter reicht.

Das Gas geht hierauf durch ähnliche Röhren, welche mit Bimsstein angefüllt sind, der mit einer concentrirten Lösung von Kali angefeuchtet ist, dann durch eine Röhre, welche gewöhnliches Kali in Stücken enthält, dann durch eine, worin Aetzkali, bis zum Rothglühen erhitzt, sich befindet.

Das Wasserstoffgas, welches dieser Reinigung unterworfen wurde, ist vollkommen geruchlos. Ich habe häufig auf diese Art 100 Liter entwickelt, ohne den geringsten Geruch zu bemerken.

Aber dieses Gas ist noch nicht trocken, und ich habe, um es vollkommen trocken zu erhalten, bald concentrirte Schwefelsäure, bald wasserfreie Phosphorsäure angewandt.

Die Schwefelsäure eignet sich sehr gut, wenn man im Winter arbeitet, oder wenn man die trocknenden Röhren, um

sie bei 0° zu erhalten, mit Eis umgiebt. Aber ich habe oft auch wasserfreie Phosphorsäure zum Trocknen angewandt. In diesem Falle zertheilte ich sie vermittelst grosser Bimssteinstücke.

Das trockne und reine Wasserstoffgas lässt man einige Stunden, um die Luft aus den Apparaten auszutreiben, entweichen.

Das Kupferoxyd ist in sehr starken Glasballons enthalten, wo es Rothglühhitze während eines ganzen Tages ertragen kann, ohne dass der Ballon in seiner Gestalt oder im Glanze seiner Oberfläche eine Veränderung erleidet. Ich habe zur Erhitzung Alkohollampen mit doppeltem Luftzuge von einer neuen Construction angewandt, worin der Alkohol in einer niedrigen Temperatur durch eine Umgebung mit Wasser erhalten wird.

Die zu diesen Versuchen angewandten Ballons wurden mir durch Hrn. Baron v. Klinglin geliefert, der in seiner schönen Glasfabrik zu Valseh und Valeristhal alle Gegenstände von hartem Glase, welche die Chemiker brauchen, fertigt. Es sind Kugeln oder Flaschen mit zwei Hälsen; durch den einen kurzen tritt das Wasserstoffgas ein, der andere, durch welchen das überschüssige Gas und das entwickelte Wasser entweicht, ist viel länger. Die besonderen Schwierigkeiten, welche sich bei der Fabrication dieser Stücke darboten, haben uns tausend Hindernisse verursacht, aber wir haben sie überwunden.

Wir erhielten endlich Ballons, welche sowohl gut gekühlt waren, um allen Temperaturwechsel zu ertragen, als auch hinlänglich hart, um Rothglühhitze, ohne den Glanz zu verlieren, auszuhalten, und die endlich mit einer 1 Meter langen Spitze versehen waren, wo die Abkühlung und Condensation des gebildeten Wasserdampfes erfolgte.

Sobald das Kupferoxyd in den Ballon gebracht worden war, befestigten wir an den kleinen Hals einen Hahn und verschlossen die entgegengesetzte Seite vermittelst eines Kautschukstückes. Nachdem wir uns versichert hatten, dass der Apparat schliesse, leiteten wir in die Flasche einen durch Schwefelsäure getrockneten Luftstrom und erhitzten sie bis zum Glühen. Wenn man auf diese Art 15—20 Liter durchgeleitet hat, nimmt man die Lampe weg und lässt den Apparat abkühlen, während noch 15—20 Liter wohl getrocknete Luft durchgehen.

Ist nun alle zufällige Feuchtigkeit auf diese Art entfernt,

so lässt man den Ballon vollkommen erkalten, macht ihn luftleer und wägt ihn. Nach Prüfung auf dessen Schluss wägt man ihn von Neuem. Man setzt hierauf den Ballon in Verbindung mit dem Apparate, aus welchem Wasserstoffgas sich entwickelt. Man fügt den zur Aufsammlung des flüssigen Wassers bestimmten Apparat und die trocknenden Röhren hinzu, welche das hygrometrische Wasser aus dem überschüssigen Gase aufnehmen sollen. Diese Röhren sind von der nämlichen Einrichtung wie die vor dem Kupferoxyd befindlichen. Sie sind vorher gewogen, so dass, wenn man sie nach der Operation von Neuem wägt, man die Menge des gebildeten Wassers findet.

Ist das Kupferoxyd bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, so beginnt die Reduction und das Wasser fliesst bald in Menge, aber nach Verlauf von einigen Stunden wird die Bildung von Wasser schwächer, und erst nach 10—12 Stunden ist der Versuch geendigt. Es ist nicht leicht, wenigstens 16—18 Stunden anhaltend auf die Ausführung jedes Versuches zu wenden, abgerechnet die ersten Vorarbeiten, welche mir stets 2—3 Tage voller Anstrengung gekostet haben.

Wenn ich anführe, dass ich bei den verschiedenen Versuchen mehr als 1 Kilogr. Wasser erhalten habe, welches ich der Academie vorzeige, so ist diess das Product von 19 Versuchen, deren Zahlen in der beifolgenden Tabelle aufgeführt sind. Wenn ich endlich die, welche durch Zufall misslangen, zähle, so habe ich nicht weniger als 40—50 Versuche angestellt, und hiernach wird man sich eine Idee machen können von der Zeit und der Anstrengung, welche diese Bestimmung gekostet hat.

Ich muss endlich hinzufügen, dass die nothwendige Länge dieser Versuche, indem sie mich nöthigten, diese Arbeit weit in die Nacht hinein zu verlängern, so dass in den meisten Fällen die Wägungen 2—3 Uhr des Morgens geschahen, eine wirkliche Fehlerquelle ausmacht. Ich möchte kaum behaupten, dass solche Wägungen eben so viel Vertrauen verdienten, als wenn sie bei günstigeren Umständen und von einem Beobachter geschehen wären, der nicht durch 15—20 Stunden lange unausgesetzte Aufmerksamkeit ermüdet war.

Zusammensetzung des Wassers.

Die trocknenden Körper.	Gew. d. luftleeren Ballons m. Kupferoxyd.	Gew. d. luftleeren Ballons mit reduc. Kupfer.	Gew. d. Gefässe zum Auffangen d. Wassers.	Gew. d. Gefässe mit d. Wasser.	Verbrauchtes Sauerstoffgas.	Gewonnenes Wasser.	Rohes Aeq. d. Wasserstoffes.	Corrigirtes Aeq., in Bezug auf die in der Schwefelsäure enth. Luft.
Schwefelsäure	291,985	278,806	480,807	495,634	13,179	14,827	1250,5	1249,6
—	344,548	324,186	488,227	511,132	20,362	22,905	1249,0	1248,0
—	316,671	296,175	439,711	462,764	20,495	23,053	1248,1	1247,2
Phosphorsäure	625,829	568,825	884,190	948,323	57,004	64,044	1250,6	1249,0
Schwefelsäure	804,546	728,182	887,331	973,291	76,364	85,960	1256,2	1254,6
—	533,726	490,155	867,159	916,206	43,571	49,047	1256,3	1255,0
—	661,915	627,104	839,304	878,482	34,811	39,178	1254,6	1253,3
Phosphorsäure	612,625	566,738	824,624	876,244	45,887	51,623	1250,0	1249,0
—	904,643	844,612	822,660	890,246	60,031	67,586	1258,3	1255,1
Schwefelsäure	642,325	590,487	741,095	799,417	51,838	58,320	1250,4	1248,9
Phosphorsäure	587,645	535,137	874,832	933,910	52,508	59,078	1251,2	1249,0
—	673,280	613,492	931,487	998,700	99,789	67,282	1253,3	1250,8
Schwefelsäure	660,855	598,765	682,374	752,273	62,090	69,899	1257,7	1254,8
—	642,325	590,487	741,097	799,455	51,838	58,360	1258,1	1256,2
—	937,845	881,362	1064,762	1128,319	56,483	63,577	1255,8	1252,2
Phosphorsäure	756,352	719,563	878,640	920,030	36,789	41,390	1250,6	1249,1
—	754,162	720,000	887,817	926,275	34,162	38,458	1257,3	1255,1
—	759,762	727,632	888,662	924,837	32,133	36,175	1257,5	1254,7
—	747,652	716,825	877,862	912,539	30,827	34,677	1248,8	1248,0
						Mittel	1253,3	1251,5

Ich habe das Möglichste gethan, und indem ich alle Umstände meiner Versuche wiederhole, habe ich nur den Zweck, alle Chemiker in den Stand zu setzen, den Werth derselben zu beurtheilen, und alle möglichen Fehlerquellen, von welchen diese Operationen behaftet sein können, mitzutheilen.

Wenn man glaubte, dass diese Versuche abgekürzt werden könnten, so wird man sehen, dass dem nicht so ist, sobald man das Gesammte der Operationen, aus denen der Versuch besteht, übersieht.

1) Entwickelung von Wasserstoffgas im Apparate, um die Luft auszutreiben.

2) Wägung des luftleeren, mit Kupferoxyd gefüllten Ballons.

3) Wägung des Apparates zum Aufsammeln des Wassers.

4) Zusammenstellung des Apparates.

5) Reduction.

6) Abkühlung des Ballons im Wasserstoffstrome.

7) Wägung des abgekühlten, von Wasserstoffgas freien Ballons.

8) Austreibung des Wasserstoffgases aus dem Apparate, welcher das Wasser enthält, mittelst eines trocknen Luftstromes.

9) Wägung der Apparate, welche das Wasser enthalten.

Dabei muss man bedenken, dass der Tag vorher gänzlich darauf verwandt wird, die trockne Luft über das erwärmte Kupferoxyd gehen zu lassen und alle Wägungen vorzubereiten.

In der That, man könnte diese Versuche abkürzen, indem man die Quantität Wasser, welche man durch jeden Versuch hervorbringen will, verminderte; aber ein besonderer Umstand bestimmt die Grenze, bis zu welchem Grade diese Verringerung erlaubt ist.

Von allen Analysen, die ein Chemiker sich vornehmen kann, ist die des Wassers diejenige, welche die grösste Ungewissheit mit sich führt. In der That, 1 Th. Wasserstoff verbindet sich mit 8 Th. Sauerstoff, um Wasser zu bilden, und nichts würde so genau sein als die Analyse des Wassers, wenn man den Wasserstoff und das Wasser wägen könnte, welches aus seiner Verbrennung hervorgeht. Aber der Versuch ist in dieser Form nicht möglich. Wir sind genöthigt, das gebildete Wasser und den Sauerstoff zu wägen, welcher zu dessen Erzeugung gedient hat, und aus der Differenz das Gewicht des Wasserstoffes, welcher in die Verbindung eingegan-

gen ist, abzuleiten. Folglich erzeugt ein Irrthum von $\frac{1}{90}$ im Gewichte des Wassers, oder von $\frac{1}{800}$ im Gewichte des Sauerstoffes einen gleichen Fehler von $\frac{1}{90}$ oder $\frac{1}{80}$ im Gewichte des Wasserstoffes. Wenn nun die Fehler in gleicher Richtung begangen werden und sich vereinigen, so kann man Fehler erhalten, welche bis auf $\frac{1}{40}$ steigen.

Man darf sich daher nicht wundern, wenn Berzelius und Dulong das Atomgewicht des Wasserstoffes nur bis auf $\frac{1}{60}$ etwa genau bestimmt haben.

Das einzige Ueberraschende hierbei ist, dass sie haben glauben können, dass diese Bestimmung eine Genauigkeit von ungefähr $\frac{1}{1066}$ erreiche. Ich würde mich sehr glücklich schätzen, wenn die Zukunft beweisen könnte, dass die von mir angestellten Versuche das Atomgewicht des Wassers bis auf $\frac{1}{800}$ ungefähr angeben; ich wünschte, bis auf $\frac{1}{1000}$ zu kommen, aber ich vermochte es nicht und muss es Geschickteren überlassen, dahin zu gelangen. Es ist mir vorgekommen, dass in dem Maasse, als ich das Gewicht des gebildeten Wassers und die Länge des Versuches vermehrte, verschiedene Veranlassungen zu Fehlern die Wägungen erschwerten und ihre Genauigkeit verminderten.

Wie dem aber auch sei, das Atomgewicht des Wasserstoffes kann kaum unter 12,50 sein, wenn der Sauerstoff gleich 100 gesetzt wird.

Meine Versuche stellen es zwischen 12,50 und 12,56, und wenn sie auch vom philosophischen Standpuncte aus noch etwas zu wünschen übrig lassen, so reichen sie vollkommen für alle praktischen Zwecke aus.

Wenn der Chemiker das Wasser aus 1 Wasserstoff und 8 Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet, so wird er niemals in seinen Versuchen oder Rechnungen einen Fehler begehen, da man gefunden hat, dass es enthält:

8	Sauerstoff auf	1	Wasserstoff,
80	—	10	—
800	—	100	—
8000	—	1001 od. 1003	—

Ich weiss nunmehr, welchen Veranlassungen zu Fehlern ich begegnete und welche Mittel man anwenden muss, um ihnen auszuweichen. Vielleicht werde ich eines Tages diese Untersuchung wieder aufnehmen, welche ich als eine der schwierigsten und wichtigsten der Naturphilosophie betrachte.

In der That, wenn die Molecüle der Elementarkörper alle Multipla des Molecüls des Wasserstoffes sind, wie es Prout annimmt, so kann Niemand voraussehen, zu welchen Folgerungen eine Beziehung dieser Art die Chemiker führen wird, sobald sie wohl erwiesen ist und man es wagen kann, ihr zu vertrauen.

Die Dichtigkeit des Wasserstoffes kann uns in dieser Hinsicht zu nichts weiter führen, als zu dem, was wir aus der Analyse des Wassers selbst ableiten können.

Boussingault und ich haben gefunden, dass diese Dichtigkeit zwischen 0,0691 und 0,0695 steht, Zahlen, welche beträchtlich höher sind als die der Herren Berzelius und Dulong, welche, wie man weiss, zu 0,0687 oder 0,0688 angenommen werden.

Die durch die Herren Berzelius und Dulong gefundenen Dichtigkeitszahlen der Gase sind, mit Ausnahme des Stickstoffes, zu klein. Es ist wahrscheinlich, dass diess an einem Fehler in der Messung der Temperatur der Gase und in der zufälligen Verunreinigung der gewogenen Gase mit Luft liegt.

Wenn man die Dichtigkeit des Wasserstoffes bis auf die vierte Decimale bestimmen könnte, so würde diese Bestimmung von einer grossen Wichtigkeit in der Frage, die uns beschäftigt, sein, aber es bedürfte, um dahin zu gelangen, einer grossen Menge von Wägungen, und bis jetzt haben wir deren nur fünf ausführen können. Später werden wir den dabei befolgten Gang und das Mittel von den Resultaten, welche wir erlangt haben, bekannt machen. Gegenwärtig lassen die Bestimmung der Atomgewichte von Berzelius und seine Synthese des Wassers insbesondere, die von Prout erhobene Frage unentschieden. Ich weiss wohl, dass in England vor einigen Jahren Hr. Turner untersucht hat, ob die Atomgewichte des Hrn. Berzelius der Erfahrung mehr entsprächen als die, welche die Ansichten des Dr. Prout verlangten, und dass er seine Untersuchung damit geschlossen hat, dass er den Tabellen des Hrn. Berzelius beistimmte, aber ich muss hinzufügen, dass Hr. Turner Methoden in Anwendung brachte, welche nicht hinreichten, um die Frage zu entscheiden.

Ich kann aus meinen eigenen Untersuchungen schliessen, dass, das Atomgewicht eines Molecüls Wasserstoff gleich 1 gesetzt, das des Kohlenstoffes 6, das des Stickstoffes 7, das des Sauerstoffes 8 ist.

Diese Verhältnisse können nur sehr unbedeutende Fehler enthalten. Um ihre Genauigkeit darzuthun, oder um die anderen Atomgewichte zu controliren, muss man das Feld, welches durch die neue Analyse der Kohlensäure geöffnet worden ist, betreten, d. h. Analysen oder Synthesen in einem grossen Maassstabe mit sehr einfachen Reactionen zwischen sehr reinen Körpern ausführen.

Hierbei will ich noch als Beispiel die Analyse eines isländischen Kalkspathes geben. Dieser war durch Hrn. Eugène Robert gesammelt, der ihn meiner Untersuchung opferte.

Nach einer Analyse von 30 Gr. enthielt er:

kohlensauren Kalk	29,991	9997,0
Kieselerde	0,004	1,3
Eisenoxyd	0,005	1,7
Magnesia	Spur	Spur
Manganoxyd	Spur	Spur
	30,000	10000,0.

Dem Glühen unterworfen, bis sein Gewicht nicht mehr abnahm, gab dieser Kalkspath in 3 Versuchen folgende Resultate, auf den luftleeren Raum zurückgeführt:

Gew. des Kalkspathes.	Gew. d. Kalkes.	Kalk in p.C.
49,916	28,016	56,12
50,497	28,305	56,04
64,508	36,167	56,06.

Wenn diese sehr einfachen und sehr leicht zu wiederholenden Versuche durch neue Untersuchungen bestätigt werden, so muss man schliessen, dass das Aequivalent des Calciums genau gleich ist dem zwanzigfachen des Wasserstoffes.

Ich habe angeführt und wiederhole es nochmals, dass alle Atomgewichte einer genauen Revision bedürfen, dass, ohne die Ansicht des Dr. Prout anzunehmen oder zu verwerfen, ich gezwungen bin, einzugestehen, dass sie im Allgemeinen mit meinen Versuchen übereinkommt, und dass dem zufolge hier ein sehr fruchtbares Feld zur Untersuchung offen ist, bis man wird glauben können, dass eine weitere Bestimmung unnütz sei.

Seit langer Zeit mit Arbeiten anderer Art beschäftigt, habe ich diese neue Richtung nicht verfolgen können, aber ich habe Hoffnung, dass dieses Feld nicht mehr lange Zeit unbebaut bleiben und dass es seine Früchte tragen wird.

XCIV.

Ueber die Atomgewichte des Wasserstoffes und des Calciums.

Von

O. L. ERDMANN und R. F. MARCHAND.

In der Absicht, uns so viel als möglich durch eigene Versuche von der Zuverlässigkeit der allen chemischen Rechnungen gegenwärtig zu Grunde gelegten Atomgewichtsbestimmungen zu überzeugen, haben wir, bereits ehe die in der Abhandlung des Hrn. Dumas über die Zusammensetzung des Wassers enthaltenen Resultate veröffentlicht worden waren, am Schlusse des vorigen und Anfange des laufenden Jahres eine ähnliche Untersuchung ausgeführt. Da uns indessen bekannt war, dass Hr. Dumas sich mit demselben Gegenstande beschäftige, so hielten wir uns verpflichtet, unsere Resultate bis nach dem Erscheinen seiner Arbeit zurückzuhalten, was wir um so eher thun konnten, als eine für die praktischen Zwecke irgend erhebliche Aenderung der für den Wasserstoff angenommenen Zahl aus unseren Versuchen nicht hervorging. Wir theilen dieselben gegenwärtig als eine Bestätigung der von Hrn. Dumas erhaltenen Resultate mit. In der That sind wir so glücklich gewesen, ungeachtet unser Verfahren vielleicht weniger schwierig in seiner Ausführung war, als das des französischen Chemikers, in den Resultaten so nahe als möglich mit ihm zusammenzutreffen. Ohne behaupten zu wollen, dass irgend eine der von Hrn. Dumas hervorgehobenen Vorsichtsmaassregeln überflüssig gewesen sei, schöpfen wir aus dieser Uebereinstimmung zwischen seinen Resultaten mit den unsrigen die beruhigende Gewissheit, dass die Umgehung einiger der Schwierigkeiten, welchen Hr. Dumas begegnete, auf die Richtigkeit unserer Zahlen keinen nachtheiligen Einfluss ausgeübt haben kann. Wir müssen diess um so mehr hervorheben, als einige Aeusserungen des Hrn. Dumas zu der Ansicht führen könnten, als ob die Mittel, deren sich die Chemiker bisher bedienten, um Gase zu trocknen u. s. w., und deren Zuverlässigkeit man vollkommen vertrauen zu können glaubte, für genaue Bestimmungen nicht mehr ausreichend wären. Wir können diesen Befürchtungen nicht durchaus beistimmen, und in der That

bedarf es nur eines vergleichenden Blickes auf die Zahlen, welche früher Berzelius erhalten hat, mit den gegenwärtig festgestellten, um sich zu überzeugen, dass das einfache bisherige Verfahren, ausgeführt von der Hand des unübertroffenen Meisters, Resultate liefern konnte, deren Mittel eben so genau mit den neuesten Versuchen übereinstimmt als diese letzteren unter einander.

Wir schliessen an die Mittheilung unserer Versuche über die Zusammensetzung des Wassers die Resultate an, welche wir bei der Zerlegung des kohlensauren Kalkes erhalten haben. Auch diese stimmen vollkommen mit den von Hrn. Dumas erhaltenen überein. Unsere Analysen des kohlensauren Kalkes wurden zum Theil schon vor längerer Zeit zu dem Zwecke angestellt, das Atomgewicht des Kohlenstoffes daraus abzuleiten. In der Voraussetzung, dass das angenommene Atomgewicht der Kalkerde mit völliger Zuverlässigkeit bestimmt sei, suchten wir die Ursache der Abweichungen unserer Resultate von den berechneten Zahlen in einem Fehler der Methode. Wir legten deshalb die erhaltenen Zahlen, welche mit dem neuen Atomgewichte des Kohlenstoffes und dem bisher angenommenen des Kalkes durchaus nicht in Uebereinstimmung zu bringen waren, bei Seite und erwähnten unserer Versuche in unserer Abhandlung über das Atomgewicht des Kohlenstoffes *) nur beiläufig. Seitdem haben wir die Arbeit wieder aufgenommen und sind durch die Uebereinstimmung der erhaltenen Zahlen unter einander zu der Ueberzeugung gekommen, dass die scheinbare Unvereinbarkeit derselben mit dem neuen Atomgewichte des Kohlenstoffes vielmehr ihren Grund in dem nicht ganz richtig bestimmten Atomgewichte des Calciums hatte.

Diese Untersuchungen sind für uns der Ausgangspunct einer ausführlicheren Arbeit über die Atomgewichte einiger der wichtigsten einfachen Körper geworden, deren Resultate wir später mitzutheilen gedenken.

1) Wasserstoff.

Wir suchten die Zusammensetzung des Wassers auf dieselbe Weise zu ermitteln wie früher Berzelius und gegen-

*) Dies. Journ. XXIII. 161.

würdig Hr. Dumas, indem wir eine gewogene Menge Kupferoxyd im Wasserstoffgasstrome glüheten und das gebildete Wasser dem Gewichte nach bestimmten. Das Gewicht desselben, verglichen mit dem Gewichtsverluste, welchen das Kupferoxyd bei der Reduction erlitten hat, giebt die Menge des im Wasser enthaltenen Wasserstoffes.

Das Wasserstoffgas wurde aus Zink, Schwefelsäure und Wasser entwickelt. Das angewandte Zink war aus der chemischen Fabrik zu Schönebeck als chemisch rein bezogen und enthielt nur etwas Blei und Zinn, mit sehr geringen Spuren von Eisen und Kohle, war aber von Arsenik und Schwefel frei. Die Schwefelsäure war bis auf Spuren von Eisen vollkommen rein; das Wasser wurde vor dem Einfüllen in den Ballon durch Kochen luftleer gemacht. Als Entwickelungsgefäss diente ein gläserner, mit Sicherheitsrohr und Entwickelungsrohr versehener Schwefelsäureballon.

Das aus dem Entwickelungsrohre tretende Gas wurde zunächst durch eine Reihe von Woulf'schen Flaschen geleitet, von denen die erste concentrirte Kalilauge, die zweite eine Auflösung von Quecksilberchlorid, die dritte concentrirte Schwefelsäure enthielt, um das Gas von etwa vorhandenen Spuren von Arsenik- oder Schwefelwasserstoffgas, so wie von dem grössten Theile des darin enthaltenen Wasserdampfes zu befreien. Aus der dritten Flasche trat das Gas zuerst in eine weite, mit Chlorcalcium gefüllte Röhre und aus dieser in eine mit einem Hahne versehene dreischenklige metallene Röhre, wie wir dieselbe bei den Stickstoffbestimmungen anwenden *).

Der zur Seite austretende Schenkel war durch ein Kautschukrohr mit einem 30 Zoll langen, niederwärts gehenden und in Quecksilber eintauchenden Glasrohre versehen, so dass das Gas nach Verschliessung des Hahnes durch das Quecksilber

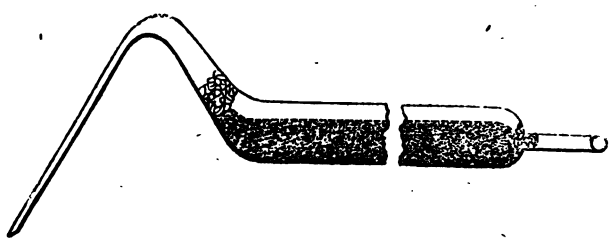
*) Dies. Journ. XIV. 214.

austreten musste, während es, so lange der Hahn offen stand, durch das offene Hauptrohr entwich.

Aus diesem gelangte das bereits ausgetrocknete Gas in eine 3 Fuss lange, weite, U förmig gebogene und mit Stücken und grobem Pulver von geschmolzenem Aetzkali gefüllte Röhre, durch welche es, auch bei raschem Gange der Entwickelung, vollkommen trocken heraustrat, wie wir uns durch directe Versuche mit vorgelegten gewogenen Chlorcalciumröhren überzeugt haben.

Aus der Kaliröhre gelangte das Gas in den zur Reduction des Kupferoxyds bestimmten Apparat.

Zur Aufnahme des Kupferoxyds dienten uns $3\frac{1}{2}$ Fuss lange, $1-1\frac{1}{2}$ Zoll weite Glasröhren, welche an dem einen Ende, das dem Wasserstoffentwickelungsapparate zugekehrt war, in Hälse ausliefen, eben weit genug, um das Kupferoxyd einzufüllen, während an dem andern enge, in Form eines Schwanenhalses gebogene und zur Spitze ausgezogene Röhren angelöthet waren, die zur Ableitung des gebildeten Wassers dienten.



Die Reductionsröhren wurden, vor der Anwendung, mittelst der Luftpumpe ausgetrocknet, mit trockener Luft gefüllt und bei bestimmter Temperatur gewogen.

Das angewandte Kupferoxyd war theils durch Glühen von salpetersaurem Salze erhalten, theils wurde käuflicher Kupferglühspan benutzt, welcher einen Antheil Kupferoxydul enthielt und dessen spec. Gewicht 6,04 war.

Bei Füllung der Röhren wurde zuerst in das vordere, mit der Spitze versehene Ende ein Wickel von feinen Kupferspänen eingeschoben, um das Hineinfallen von Kupferoxyd in den gebogenen Hals zu verhindern, sodann das Oxyd eingefüllt und so weit durch Aufklopfen zusammengerüttelt, dass das Gas frei über das Oxyd hinstreichen konnte. Die gefüllte Röhre wurde in eine aus starkem Messingblech zusammengebogene

und mit Magnesia ausgefütterte Röhre gelegt, so dass das Glas durchaus nicht mit der Asche und den Kohlen in Berührung kommen konnte. Sie wurde an dem einen Ende mit einer langen Röhre voll Aetzkalistücken verbunden und sodann zum gelinden Glühen erhitzt, während mittelst einer am anderen Ende angebrachten Hand-Luftpumpe Luft durch die Röhre gezogen wurde. In einigen Fällen wurde der Luftstrom durch ein Gasometer hervorgebracht. Die ausgeglühete und im trokkenen Luftstrome erkaltete Röhre wurde bei derselben Temperatur wie die leere Röhre gewogen, um die Menge des angewandten Kupferoxyds zu erfahren.

An den Hals der gewogenen und in die Messingröhre und den Ofen zurückgebrachten Röhre wurde der zur Aufsammlung des Wassers bestimmte Apparat angelegt, welcher aus einem zweihalsigen Kolben von dünnem Glase und zwei damit durch Kautschukröhren in Verbindung gesetzten Chlorcalciumröhren bestand. Die erste, unmittelbar an den Kolben befestigte, war mit einer ebenfalls mit Chlorcalciumstücken gefüllten Kugel versehen. Das zweite Chlorcalciumrohr zeigte, als es für sich allein vor und nach dem Versuche gewogen wurde, keine Gewichtsveränderung. Mit dieser zweiten Chlorcalciumröhre stand ein Rohr in Verbindung, das mit Kalistücken gefüllt war, um den Einfluss der äussern Luft abzuhalten, und an dieses war endlich eine Handluftpumpe befestigt. Durch ein am unteren Theile derselben angebrachtes horizontales Rohr, das mit einem abwärts gehenden und in Quecksilber getauchten Rohre in Verbindung stand, konnte das Gas bei offen stehendem Hahne entweichen, während man nach Verschliessung desselben und Absperrung des zweiten, hinter der Reductionsröhre befindlichen Hahnes den Apparat auspumpen konnte.

Diess war im Allgemeinen die Einrichtung des Apparates bei unseren ersten 3 Versuchen, von der wir jedoch bei den späteren etwas abwichen. So brachten wir, um den nachtheiligen Einfluss der kleinen Sauerstoffmenge zu beseitigen, welche in der angewandten, allmählig nachgefüllten Schwefelsäure aufgelöst sein konnte, in den letzten 5 Versuchen zwischen den Woulf'schen Flaschen und der Chlorcalciumröhre eine mit feinzertheiltem Kupfer gefüllte Röhre an, die während der ganzen Dauer des Versuches im Glühen erhalten wurde. In der That

scheint diese Vorsichtsmaassregel auf die Genauigkeit d
späteren Versuche einen günstigen Einfluss ausgeübt zu h

Ferner wurden die mit Kupferoxyd gefüllten Röhr
einigen Fällen, nachdem sie an der einen Seite mit einem
nen Hahne versehen, an der andern abgeschmolzen w
waren, luftleer gemacht und luftleer gewogen. Auf gl
Weise erfolgte die Wägung nach der Reduction. Bei den
sten 4 Versuchen, in welchen diess nicht geschah, haben
die Anbringung einer kleinen Correction nöthig gefunden
Bezug auf die ungleiche Verdichtung, welche die atmosphäri
Luft im Kupferoxyd und im feinzertheilten metallischen K
erleidet. Die Thatsachen, welche dieser Correction zu G
liegen, sind folgende.

Eine Röhre von bekanntem Rauminhalte wurde mit
ferglühspan oder dem daraus reducirten Kupfer gefüllt,
gen und aus dem gefundenen Gewichte, verglichen mi
spec. Gew. des Oxyds (6,10) oder des Metalles (8,94)
Volumen der noch in der Röhre vorhandenen Luft ge
Darauf wurde durch die Röhre 12—15 Stunden lang ein
von chemisch reiner Kohlensäure geleitet und das hindu
hende Gas über ausgekochtem Quecksilber und ausgek
Kalilauge aufgefangen, wobei die Kalilauge die Kohle
aufnahm, während die ausgetriebene atmosphärische Luft
blieb. Im Mittel aus drei unter einander allerdings nich
genau übereinstimmenden Versuchen ergab sich, dass 1
Kupferoxyd (Glühspan) 5,5 Cb. C. Luft, 100 Gr. reducirtes
dagegen 18,0 Cb. C. Luft condensirt enthielten. Barometer
Thermometerstand blieben bei diesen Versuchen unbeachtet
dieselben ihrer Natur nach ein sehr genaues Resultat nicht
geben konnten. Indessen glaubten wir, die auf die angege
Zahlen gegründete Correction einer gänzlichen Vernachlä
der aufgefundenen Fehlerquelle vorziehen zu müssen.

Zu den Wägungen diente uns bei den Versuchen im
ten Maassstabe, wobei die zu bestimmenden Lasten auf
als 700 Gr. stiegen, eine vom Mechanikus Hoffmann f
Leipziger Laboratorium gefertigte Wage, welche bei 2 1
Belastung noch mit Sicherheit 1 Mgr. angiebt. Zu den
gen, mit kleineren Mengen ausgeführten Versuchen bra
wir eine Wage von Oertling in Berlin, welche die g

Empfindlichkeit bei 300 Gr. Belastung zeigt. Die für die Wägung ziemlich unbequeme Form unserer Reductionsröhren machte natürlich eine besondere Construction der Behältnisse für die Wagen nöthig, führte aber sonst keine weiteren Schwierigkeiten herbei. Die Luft in den Behältern der Wagen wurde durch Kasse, mit Aetzkalk und geglühter Pottasche gefüllte Schalen trocken erhalten. Die Wägungen geschahen bei 12—15°, und die Apparate wurden vor der Wägung so lange im trocknen Raume gelassen, bis sich mit Sicherheit annehmen liess, dass sie die Temperatur der Wage angenommen haben würden.

Die gefundenen Gewichte des Wassers, des Kupferoxyds und des reducirten Kupfers wurden, so weit es nöthig war, d. h. in sofern die Wägung nicht in den ausgepumpten Röhren geschehen war, auf den luftleeren Raum reducirt.

Ueber das Verfahren bei der Ausführung der Versuche wird es nach dieser Beschreibung des Apparates nur weniger Worte bedürfen.

Nachdem der zur Entwickelung des Wasserstoffgases bestimmte Ballon mit ausgekochtem Wasser vollgefüllt und das Zink nebst einer Portion Säure eingebracht worden war, wurde der Kork aufgesetzt und verkittet und die Ableitungsröhre verschlossen, so dass ein Theil der Flüssigkeit durch das Sicherheitsrohr entweichen musste. Darauf wurde das Entwickelungsgefäss mit dem übrigen Apparate in Communication gesetzt und mehrere Stunden lang Wasserstoffgas durch den Apparat strömen gelassen, um alle atmosphärische Luft aus demselben zu vertreiben. Um diesen Zweck noch sicherer zu erreichen und die im Kupferoxyd condensirte Luft vollständig zu entfernen, wurde von Zeit zu Zeit der zwischen dem Entwickelungsapparate und der Reductionsröhre angebrachte Hahn geschlossen und der Apparat ausgepumpt. Nach vollständiger Anfüllung des Apparates mit Wasserstoffgas wurde die Reductionsröhre durch Umgebung mit glühenden Kohlen zum gelinden Glühen erhitzt, worauf die Wasserbildung erfolgte. Um die Röhren nicht zu gefährden und eine Erweichung oder ein Anhaften derselben an die Umgebung zu verhüten, wurde die Erhitzung auch gegen Ende der Reduction nicht beträchtlich gesteigert. Sobald die Wasserbildung aufhörte, was bei unseren grössten Versuchen schon nach 5—6 Stunden der Fall war, wurden die

Kohlen entfernt und der Apparat erkalten gelassen, indem fortwährend Wasserstoffgas durch denselben strömte. Nach dem Erkalten wurde die Verbindung zwischen den zur Austrocknung des Gases bestimmten Röhren und dem Entwickelungsapparate gelöst und langsam atmosphärische Luft mittelst der am Ende befindlichen Luftpumpe durch den Apparat gezogen, darauf der Hahn geschlossen, der Apparat ausgepumpt, auf's Neue mit trockner Luft gefüllt und so abwechselnd fortgefahren, bis alles darin enthaltene Wasserstoffgas verdrängt sein musste.

Zuletzt wurde die Spitze der Reductionsröhre abgeschmolzen und nach Beobachtung der schon angeführten Vorsichtsmaassregeln zur Wägung geschritten.

Die Reinheit des von uns angewandten Wasserstoffgases ergab sich daraus, dass die in den Woulf'schen Flaschen enthaltenen, zur Reinigung des Gases bestimmten Reagentien durchaus keine sichtbare Veränderung erlitten, dass namentlich keine Trübung der Chlorquecksilberlösung eintrat. Indessen besass das Gas doch in dem Zustande, wie es sich aus der Flüssigkeit entwickelte, einen schwachen Geruch. Dagegen strömte es aus den zur Reinigung bestimmten Apparaten vollkommen geruchlos aus. Zum Ueberflusse wurde endlich das erhaltene Wasser der sorgfältigsten Prüfung unterworfen. Es fand sich vollkommen rein, namentlich frei von Kohlensäure, so dass es durch Barytwasser nicht im mindesten getrübt wurde.

Bei den einzelnen Versuchen, deren wir acht anstellten, wobei ungefähr 500 Gr. Wasser gebildet wurden, erhielten wir folgende Resultate.

I. Die Röhre, welche mit dem der Reduction unterworfenen Kupferoxyd und später mit metallischem Kupfer gefüllt war, wurde nicht luftleer gewogen, daher die Correction auf den luftleeren Raum und die wegen der condensirten atmosphärischen Luft hier in Anwendung kommen mussten. Das angewandte Oxyd war Kupferglühspan.

Gewicht des angewandten Kupferoxyds	385,942	Gr.
— desselben nach der Reduction	330,080	—
— des erhaltenen Wassers	62,899	—

Nach den Correctionen berechnet:

Gebildetes Wasser		62,980 Gr.
darin enthaltener Sauerstoff		55,950 —
Zusammensetzung des Wassers	88,836 O,	11,163 H,
Aeq. des Wasserstoffes	12,565.	

II. Die Details bei der Ausführung des zweiten Versuches waren dieselben wie bei dem ersten Versuche.

Gew. des angewandten Kupferoxyds	591,270 Gr.
— desselben nach der Reduction	506,482 —
— des erhaltenen Wassers	95,488 —
Nach der Correction berechnet:	
Gebildetes Wasser	95,612 Gr.
darin enthaltener Sauerstoff	84,924 —
Zusammensetzung des Wassers	88,821 O, 11,178 H,
Aeq. des Wasserstoffes	12,585.

III. Nach demselben Verfahren ausgeführt wie I und II, jedoch war hierbei Kupferoxyd, aus dem salpetersauren Salze erhalten, benutzt.

Gew. des angewandten Kupferoxyds	438,333 Gr
— desselben nach der Reduction	344,433 —
— des gebildeten Wassers	94,401 —
Nach den Correctionen berechnet:	
Gew. des gebildeten Wassers	94,523 Gr.
darin enthaltener Sauerstoff	84,007 —
Zusammensetzung des Wassers	88,874 O, 11,126 H,
Aeq. des Wasserstoffes	12,518.

IV. Nach dem vorhergehenden Verfahren, mit der Abänderung, dass das Wasserstoffgas vor dem Eintreten in die Trockenapparate über glühendes Kupfer geleitet wurde. Das Kupferoxyd war Kupferglühspan.

Gew. des angewandten Kupferoxyds	206,708 Gr.
— desselben nach der Reduction	175,294 —
— des gebildeten Wassers	35,356 —
Nach der Correction berechnet, giebt diess:	
Gew. des erzeugten Wassers	35,401 Gr.
darin enthaltener Sauerstoff	31,461 —
Zusammensetzung des Wassers	88,868 O, 11,132 H,
Aeq. des Wasserstoffes	12,526.

V. Bei diesem und den folgenden Versuchen wurden die

Wägungen im luftleeren Raume vorgenommen. Das Wasserstoffgas wurde über glühendes Kupfer geleitet.

Differenz der Wägung des mit Kupferoxyd und des mit Kupfer gefüllten Apparates, oder die Menge des im Wasser enthaltenen Sauerstoffes		37,034 Gr.
Gew. des gebildeten Wassers		41,610 —
auf den luftleeren Raum reducirt		41,664 —
Zusammensetzung des Wassers	88,887	O, 11,113 H,
Aeq. des Wasserstoffes	12,502.	

VI. Dem vorigen Versuche ganz gleich.

Gew. des gelieferten Sauerstoffes		39,195 Gr.
— des gebildeten Wassers		44,032 —
auf den luftleeren Raum reducirt		44,089 —
Zusammensetzung des Wassers	88,898	O, 11,102 H,
Aeq. des Wasserstoffes	12,487.	

VII. Verfahren wie in den Versuchen V und VI.

Gew. des gelieferten Sauerstoffes		47,321 Gr.
— des gebildeten Wassers		53,163 —
reducirt auf den luftleeren Raum		53,232 —
Zusammensetzung des Wassers	88,895	O, 11,105 H.
Aeq. des Wasserstoffes	12,491.	

VIII. Verfahren wie in den drei vorhergehenden Versuchen.

Gew. des gelieferten Sauerstoffes		49,460 Gr.
— des erzeugten Wassers		55,564 —
auf den luftleeren Raum reducirt		55,636 —
Zusammensetzung des Wassers	88,899	O, 11,101 H,
Aeq. des Wasserstoffes	12,487.	

Das arithmetische Mittel aus diesen 8 Versuchen giebt für das Aequivalent des Wasserstoffes 12,520, das des Wassers 112,520. Theilen wir aber die Versuche in zwei Reihen, von denen eine die ersten vier Versuche, eine zweite die letzten vier umfasst, bei welchen die Wägungen des Kupferoxyds und des reducirten Kupfers im luftleeren Raume angestellt und welche überhaupt nach einer etwas veränderten Methode ausgeführt wurden, so erhalten wir für jene die Mittelzahl 12,548, für diese 12,492. Berechnen wir daraus nach der Methode der kleinsten Quadrate das wahrscheinliche Aequivalent des Wassers, so erhalten wir aus Reihe 1, nach dem mittlern Fehler

der einzelnen Beobachtungen 0,03239 (E_2), dem wahrscheinlichen Fehler derselben 0,02184 (r), mit seiner wahrscheinlichen Unsicherheit zwischen 0,01664 und 0,02704 und dem wahrscheinlichen Fehler des arithmetischen Mittels 0,01092, die Zahl 112,548 ± 0,011.

Reihe 2 dagegen giebt $E_2 = 0{,}00849$, $r = 0{,}00476$. Der wahrscheinliche Fehler des arithmetischen Mittels = 0,00238, mit der wahrscheinlichen Unsicherheit zwischen 0,0059 und 0,0037. Aeq. des Wassers = 112,492 ± 0,0024.

Ziehen wir die von Dumas gefundenen Zahlen gleichfalls mit in unsere Berechnung, so erhalten wir aus ihnen das arithmetische Mittel 112,515, $E_2 = 0{,}0308$, $r = 0{,}02078$, mit der wahrscheinlichen Unsicherheit zwischen 0,0230 und 0,0186. Aeq. des Wassers = 112,515 ± 0,0050.

Die einzelnen Aequivalente sind also:

112,548 ± 0,0109, r = 0,0218
112,492 ± 0,0024, r = 0,0048
112,515 ± 0,0050, r = 0,0208.

Das wahrscheinlichste Aequivalent, welches aus diesen Zahlen resultirt, ist 112,498, mit der wahrscheinlichen Unsicherheit ± 0,002.

Ziehen wir dagegen aus allen unmittelbar gefundenen Zahlen das richtige arithmetische Mittel

$$\frac{4.\ 112{,}5485 + 4.\ 112{,}4918 + 19.\ 112{,}515}{4 + 4 + 19},$$

so erhalten wir 112,516, mit dem wahrscheinl. Fehler 0,004. Berechnen wir nach der wahrscheinlichen Zahl 112,498 die Zusammensetzung des Wassers, so erhalten wir das Verhältniss des Sauerstoffes zum Wasserstoffe = 8,00000 : 0,99984, und das des Wasserstoffes zum Sauerstoffe = 1 : 8,0012, in 100 Theilen 88,8903 : 11,1097. In der Natur der Versuche liegen nun aber Veranlassungen zu Fehlern, welche die erhaltenen Wassermengen nicht bis auf die Grenzen des wahrscheinlichen Fehlers 0,002 zu bestimmen erlauben, wir stehen daher nicht an, das einfache Verhältniss von 1 : 8 als das richtige anzunehmen und die geringe Abweichung der gefundenen Resultate von demselben den Fehlern der Versuche zuzuschreiben. Dieses Verhältniss von 1 : 8 als das rich-

tige angenommen, wird die Zahl für das Aequivalent des Wasserstoffes 12,50, sein Atomgewicht 6,25.

2) *Calcium.*

Wir haben bereits die Veranlassung angegeben, welche uns auf eine Untersuchung über die Zusammensetzung des kohlensauren Kalkes führte. Durch vorsichtige Zersetzung des kohlensauren Kalkes in der Glühhitze hofften wir das richtige Verhältniss zwischen Kohlensäure und Kalk ermitteln und, von dem bekannten Atomgewichte des Kalkes ausgehend, das Atomgewicht der Kohlensäure controliren zu können. Unterdessen ist die Zusammensetzung der Kohlensäure durch directe Versuche genau ermittelt worden, und wir können die Zusammensetzung des kohlensauren Kalkes nunmehr, umgekehrt, ausgehend von dem berichtigten Atomgewichte der Kohlensäure, als ein Mittel zur Bestimmung des Atomgewichtes der Basis und ihres Radicals, des Calciums, benutzen.

Unsere ersten Analysen wurden mit sehr reinen Stücken von isländischem Doppelspathe angestellt. Derselbe wurde auf's Feinste gepulvert und bei 140—150° getrocknet. Das getrocknete und gewogene Mineral wurde in einem Platintiegel über der Lampe einem mehrstündigen Glühen ausgesetzt, bis drei auf einander folgende Wägungen nicht mehr differirten. Darauf brachten wir den nach der letzten Wägung nochmals zum Rothglühen erhitzten Tiegel, noch glühend und mit einem gut schliessenden Deckel bedeckt, in einen Kasten, in welchem sich eine grosse Menge kaustischen Kalkes befand. Nachdem er darin erkaltet war, wurde er nochmals gewogen, was sehr schleunig ausgeführt werden konnte, da das Gewicht schon sehr nahe bekannt war. Diese Operation wurde noch einmal wiederholt, bis zwei auf einander folgende Wägungen vollständig übereinstimmten. Im Wagekasten selbst befanden sich zwei Glaskästen, mit Schwefelsäure und Kalk angefüllt.

4,12225 Gr. isländischer Kalkspath hinterliessen 2,3125 Gr. kaustischen Kalk. Diess beträgt 56,09 p.C.

4,54225 Gr. desselben Minerals hinterliessen 2,5495 Gr. kaustischen Kalk, oder 56,18 p.C.

Nehmen wir das Atomgewicht des Kalkes zu 356,019 an und das der Kohlensäure zu 275, so würden wir in der

Verbindung beider Körper 56,42 p.C. Kalkerde und 43,58 p.C. Kohlensäure haben. Diese Zahlen weichen von den gefundenen ausserordentlich ab. Sie geben, wenn man die Zahl 275 für die Kohlensäure annimmt, für das Atomgewicht der Kalkerde die Werthe 351,2 und 352,8. Die Ursache dieser Differenz, welche sich bei mehreren Versuchen wiederholte, glaubten wir in der Beschaffenheit des Minerals suchen zu müssen. Dieses fand sich in der That selbst bei Anwendung der schönsten Exemplare nicht durchaus rein. Die genaue Analyse eines völlig farblosen durchsichtigen isländischen Doppelspathes lieferte folgende Resultate:

95,000 Gr. gaben:

0,0035 Gr. Kieselerde,
0,0050 — Eisenoxyd,
0,0012 — Mangan, Talkerde

und vielleicht etwas Alkali. Chlor, Fluor und Schwefelsäure konnten nicht entdeckt werden. 100,000 Th. des Minerals enthielten hiernach:

99,961 kohlensauren Kalk,
0,014 Kieselerde,
0,020 Eisenoxyd,
0,005 Mangan, Magnesia u. s. w.

100,000.

Wir wollen hier noch einige Versuche anführen, in welchen wir sehr schöne Proben von isländischem Doppelspathe in schwefelsauren Kalk verwandelten, obwohl auch sie wegen der angegebenen Unreinheit des kohlensauren Kalkes kein vollkommen genaues Resultat liefern konnten.

Der getrocknete feingepulverte Kalkspath wurde in einen mit gut schliessendem Deckel versehenen Platintiegel gebracht, in welchen ein kleiner, zugleich tarirter Tiegel gesetzt war; letzterer wurde nach der Wägung der Kalkerde mit Schwefelsäure angefüllt und, während der Deckel fest aufgedrückt war, durch allmähliges Neigen von der Schwefelsäure entleert. Diese floss langsam auf den Kalkspath und trieb die Kohlensäure aus. Der Ueberschuss wurde durch langsam steigende, aber später sehr heftige Glühhitze verjagt, was durch kleine Stückchen von kohlensaurem Ammoniak, die in den kleinen Tie-

gel gelegt wurden, sehr beschleunigt werden konnte. Bei diesen Versuchen gaben:

2,370 Gr. Kalkspath	3,225 Gr. $\ddot{S}Ca$,	100 Th. $\ddot{C}Ca$	=	136,07	$\ddot{S}Ca$.
4,796 — —	6,5255 — —	—	=	136,06	—
3,065 — —	4,1690 — —	—	=	136,02	—
5,446 — —	7,4100 — —	—	=	136,06	—
		Mittel		136,05	—

Nimmt man das Atomgewicht des Schwefels zu 201,16, das des Kalkes zu 356,01 an, so erhält man aus diesen Versuchen für die Zusammensetzung des kohlensauren Kalkes Zahlen, welche sich mit den aufgefundenen nicht vereinigen lassen.

Zu einer dritten Reihe von Versuchen über die Zersetzung des kohlensauren Kalkes in der Glühhitze, welche uns das sicherste Mittel schien, das Atomgewicht des Kalkes festzustellen, benutzten wir nicht mehr den natürlichen kohlensauren Kalk, sondern künstlich dargestellten, der durch Fällung von chemisch reinem, sehr schön krystallisirtem Chlorcalcium mittelst kohlensauren Ammoniaks bereitet worden war. Der sehr lange mit kochendem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde bei 160—180° so lange getrocknet, bis drei auf einander folgende Wägungen keine Differenzen mehr zeigten. Vor jeder Wägung liessen wir den Tiegel unter einer Glocke über Schwefelsäure erkalten.

Der genau tarirte Tiegel, mit der gewogenen Quantität kohlensauren Kalkes angefüllt, wurde in einen grössern, mit übergreifendem Deckel versehenen Platintiegel, und dieser endlich in einen etwas grössern Chamottetiegel, der gleichfalls gut bedeckt war, gebracht. Die Tiegel wurden in einem sehr gut ziehenden Ofen 1½—2 Stunden lang der heftigsten Glühhitze ausgesetzt, darauf noch völlig glühend herausgenommen und beide Platintiegel sogleich in den schon erwähnten Kalkkasten gebracht, wo sie in einer wasser- und kohlensäurefreien Atmosphäre völlig erkalteten, worauf der kleine, die gebrannte Kalkerde enthaltende Tiegel schnell gewogen wurde.

Nach beendeter Wägung wurde die Kalkerde, welche die Form des Tiegels beibehalten hatte, indessen ziemlich stark zusammengesintert war, herausgenommen, was sehr leicht geschah, der Tiegel selbst sehr sorgfältig von den anhängenden Kalkstäubchen gereinigt und wiederum tarirt. Diese

Versuch war sehr nothwendig, denn fast nach einem jeden Versuche hatte sich die Tara ein wenig geändert, wenn gleich meist um so geringe Grössen, dass sie auf das Resultat keinen wesentlichen Einfluss haben konnten.

Ein geringer unvermeidlicher Fehler dieser Methode lag darin, dass nach dem Glühen die Atmosphäre in den Platintiegeln zum Theil aus Kohlensäure bestand, welche von der kaustischen Kalkerde wieder absorbirt werden musste, daher das Gewicht der zurückgebliebenen Kalkerde nothwendig etwas zu hoch ausfiel. Indessen war der leere Raum, welcher sich in beiden Tiegeln befand, so unbedeutend, dass der daraus entstehende Fehler kaum einen merklichen Einfluss auf das Resultat haben konnte. Der Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln betrug höchstens 1 Cb. C., welcher bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 2 Mgr. Kohlensäure fassen würde; da aber die Temperatur, bei welcher die Tiegel in den Kalkkasten gebracht wurden, fast noch Weissglühhitze war, so möchte wohl kaum ein halbes Mgr. Kohlensäure sich in dieser Atmosphäre befunden haben. Leichter wäre ein Fehler im entgegengesetzten Sinne denkbar; es könnte nämlich durch die sich entwickelnde Kohlensäure mechanisch etwas von der festen Substanz fortgerissen und dadurch ein zu bedeutender Gewichtsverlust herbeigeführt werden. Wenn der pulverförmige kohlensaure Kalk sehr fest in den Tiegel eingestampft wird, kann ein solcher Umstand wohl eintreten, und wenn er auch nur von wenig Einfluss ist, so macht er sich doch alsbald bemerkbar. In einem Falle, wo der Kalk sehr fest in den Tiegel eingestampft worden war, zeigte sich in der That ein solcher zu grosser Glühverlust, welchen man keiner andern Ursache zuschreiben konnte. Hierbei zeigten sich im äussern Platintiegel Spuren von Kalk. Die übrigen Versuche waren folgende:

1) 8,2335 Gr. kohlensaurer Kalk hinterliessen, heftig geglüht, 4,6135 Gr. kaustische Kalkerde oder 56,03 p.C. Kalkerde.

2) 10,8850 Gr. hinterliessen 6,0940 Gr. Kalkerde oder 55,98 p.C. Kalkerde.

3) 10,1315 Gr. hinterliessen 5,6740 Gr. oder 56,00 p.C.

4) 5,5310 Gr. hinterliessen 3,0970 Gr. oder 55,99 p.C. Ca.

Ziehen wir das Mittel aus diesen vier Beobachtungen, so

haben wir für die Zusammensetzung des kohlensauren Kalkes:

56,03
55,98
56,00
55,99
224,00
224,00 / 4 = 56,00 CaO.

Wir haben die Zahlen für die procentische Zusammensetzung nicht auf mehrere Stellen ausgedehnt, da schon die zweite ausserhalb der Grenzen der Wägung liegt.

Die Differenz, welche zwischen diesen Zahlen und den bisher angenommenen stattfindet, ist zu beträchtlich, als dass wir uns mit diesen Versuchen hätten begnügen sollen. Nach den älteren Annahmen für das Atomgewicht des Kohlenstoffes und der Kalkerde waren in dem kohlensauren Kalke 56,292 p.C. CaO enthalten, und bei der Annahme für CO_2 = 275 und der Beibehaltung des bisherigen Kalkatoms würde sich, wie angeführt, diese Zahl in 56,43 verwandelt haben, mit der auch die Angaben einiger Chemiker übereinstimmen, während Andere ein abweichendes Resultat erhielten.

So fanden:

Berzelius *) 56,4 p.C. Kalk,
Thénard **) 56,3 — —
dagegen: Stromeyer ***) 56,15 — —
bei der Zerlegung des kohlensauren Kalkes durch Glühen.

Um bei der Bestimmung der Zusammensetzung des kohlensauren Kalkes einem Fehler, der in der angewandten Methode begründet sein könnte, zu begegnen, wandten wir endlich eine zweite Art der Analyse an, welche gleichfalls durch ihre Einfachheit eine genaue und sichere Ausführung gestattete.

Wir trieben nämlich aus einer gewogenen Quantität von kohlensaurem Kalk durch eine gewogene Säuremenge die Kohlensäure aus und bestimmten den Verlust. Hr. Fritzsche, welcher schon

*) Gilbert's Ann. XXXVIII. 198.

**) Ebendas. XXXI. 301.

***) Untersuchungen über die Mischung d. Mineralkörper, S. 53.

früher auf diese Weise die Analyse der kohlensauren Salze ausgeführt hat *), bediente sich dazu eines recht zweckmässigen Apparates, bei welchem jedoch die Manipulation nicht sehr bequem ist und welcher überdiess nicht grosse Quantitäten anzuwenden gestattet. Wir wandten folgenden Apparat an.

Ein weites Glasrohr von 1—1½ Zoll Durchmesser und 6—8 Zoll Länge war zur Aufnahme des kohlensauren Salzes bestimmt. Ein gut passender, mit Siegellack überzogener, doppelt durchbohrter Kork verschliesst dasselbe, nachdem die zu untersuchende Substanz und ein kleines ½ Zoll weites Reagenzgläschen, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gefüllt, hineingebracht worden ist. Durch den Kork gehen 2 Röhren, eine enge, welche oberhalb rechtwinklig gebogen und in eine dünne Spitze ausgezogen ist, und eine weitere, welche Chlorcalcium enthält. Der ganze Apparat wiegt ungefähr 40—50 Gr. Hat man das Gewicht der angewandten Substanz bestimmt und den Apparat so zusammengesetzt, dass er luftdicht schliesst, so macht man vorsichtig an der dünnen ausgezogenen Spitze der einen Röhre einen scharfen Feilstrich, ohne sie abzubrechen, tarirt jetzt den Apparat mit der Substanz, neigt das Glas, dass die Säure auf das Salz *langsam* fliesst und *kein heftiges Schäumen eintritt*, und wiederholt diess so oft, bis das kleine Reagenzglas ausgeleert und das kohlensaure Salz gänzlich zersetzt ist. Die Reaction kann durch gelinde Wärme unterstützt werden. Nach einiger Zeit sprengt man die angefeilte Spitze durch eine Sprengkohle ab, legt sie auf die Wage, bindet mit einer Kautschukröhre ein Chlorcalciumrohr an die geöffnete Glasröhre und zieht langsam trockne Luft durch den Apparat, etwa 10—20mal so viel, als sein Volumen beträgt. Der Apparat wird sodann mit der Spitze zusammen gewogen; der Gewichtsverlust giebt unmittelbar die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure.

Wenn gleich der schwefelsaure Kalk in Wasser fast unlöslich ist, so ist doch die Anwendung der Schwefelsäure räthlicher als die der verdünnten Chlorwasserstoffsäure, da sich von letzterer, selbst wenn sie mit vielem Wasser verdünnt ist,

*) Poggénd. Ann. XXXVII. 304.

leicht ein wenig verflüchtigen und somit einen zu starken Gewichtsverlust herbeiführen könnte.

1) 3,5385 Gr. verloren 1,557 Gr. $\ddot{C}$ = 44,00 p.C.

2) 3,2125 — — 1,413 — $\ddot{C}$ = 43,98 —

Es ergiebt sich also auch aus diesen Versuchen für die Zusammensetzung der kohlensauren Kalkerde ganz nahe das Verhältniss von:

56,00 Kalkerde,
44,00 Kohlensäure.

Das richtige arithmetische Mittel, aus den Versuchen beider Reihen zusammengenommen, ist:

56,003 Kalkerde,
43,997 Kohlensäure.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, werden diese Verhältnisse kaum verändert. Eben so ist eine Reduction der gefundenen Gewichte auf den leeren Raum bei der nahen Uebereinstimmung der specifischen Gewichte des kaustischen und des kohlensauren Kalkes und der verhältnissmässig geringen Mengen der angewandten Substanz ohne Einfluss auf das Resultat.

Wir haben also fast genau auf 275 Th. Kohlensäure 350 Th. Kalkerde. Das Atomgew. des Calciums ist hiernach = 250.

XCV.

Ueber die Einwirkung der glühenden Metalle auf das ölbildende Gas.

Von

R. F. MARCHAND.

Die Verbindungen, welche aus den organischen stickstofffreien Körpern durch anhaltende und wiederholte Einwirkung der Hitze abgeschieden werden und noch nicht vollständig in anorganische Vereinigungen umgewandelt sind, zeichnen sich dadurch aus, dass sie meistens nur Kohlenstoff und Wasserstoff als Elemente enthalten. Sie sind die letzten Glieder der Kette von Stoffen, die bei fortschreitenden Reactionen endlich in ihre Elemente zerfallen, ihre Entstehung nicht mehr verrathen kön-

nen und somit gänzlich dem Gebiete der anorganischen Natur zurückgegeben sind, aus welchem nur der lebende Organismus der Pflanze sie wiederum in den Kreislauf zurückführen kann, aus welchem sie gewaltsam ausgeschieden worden sind *).

Das ölbildende Gas ($^4/_8$ CH), welches so mannigfachen kräftigen Reactionen seine Entstehung verdankt, bietet eins dieser letzten Glieder dar, welches nur noch durch eine einzige organische Verbindung, oder vielmehr eine Verbindung organischen Ursprunges, überschritten wird, durch das Grubengas $^2/_8$CH.

Diese letztere Verbindung erhalten wir daher auch aus dem ölbildenden Gase, wenn man dieses durch eine Röhre leitet, welche bis zum hellen Rothglühen erhitzt worden ist. Am besten gelingt der Versuch, wenn man diese Röhre, etwa von Porcellan, mit kleinen Porcellanstücken anfüllt, so dass die Berührungspunkte des Gases und des festen Körpers recht gross sind.

Ich leitete auf diese Weise ölbildendes Gas, durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol bereitet und durch Waschen desselben durch concentrirte Schwefelsäure, Kalkmilch, nochmals durch Schwefelsäure und endlich Austrocknung durch trocknes kaustisches Kali gereinigt, in welchem, wie ich mich namentlich überzeugt hatte, kein Kohlenoxydgas vorhanden war, über eine stark rothglühende Fläche und das austretende Gas über glühendes Kupferoxyd. An der Glasröhre, welche dasselbe enthielt, war ein gewogener Chlorcalcium- und Kaliapparat angebracht, in welchem das gebildete Wasser und die erzeugte Kohlensäure aufgefangen wurden. Aus dem Verhältnisse beider Mengen wurde die Zusammensetzung des eintretenden Gases berechnet. Die Versuche sind folgende.

1) 0,520 Gr. C̈, 0,220 Gr. Ḧ = 0,141818 C und 0,0244 Ḧ,
2) 0,412 — C̈, 0,192 — Ḧ = 0,112363 C — 0,02133 Ḧ,
3) 0,310 — C̈, 0,161 — Ḧ = 0,0845454 C — 0,017888 Ḧ,
4) 0,151 — C̈, 0,101 — Ḧ = 0,0411818 C — 0,011228 Ḧ.

Die Zeitdauer, während welcher die verbrannten Producte aufgefangen wurden, war ungefähr 30 bis 50 Minuten, jedoch

*) Vergl. dies. Journ. XXIII. 367.

war natürlich die einströmende Menge des Gases während der gleichen Zeit nicht gleich, so dass man nur ungefähr aus den Verhältnissen einigen Ueberblick über die Zusammensetzung gewinnen kann. Es ergiebt sich aus diesen Versuchen folgendes Verhältniss:

1) 100 Kohlenstoff waren verbunden mit 17,236 H,
2) 100 — — — — 18,765 H,
3) 100 — — — — 21,158 H,
4) 100 — — — — 27,251 H.

In dem ölbildenden Gase sind auf 100 Th. Kohlenstoff 16,67 Th. Wasserstoff enthalten, eine Menge, welche bis auf ½ p. C. mit dem in dem ersten Versuche gefundenen Verhältnisse übereinstimmt. In den folgenden Versuchen wurde durch die Glühhitze die Menge des Kohlenstoffes vermindert, es bildete sich nach und nach ein Gemenge von Sumpfgas C_1H_4 oder C_2H_8, und ölbildendem Gase, während Kohle in den glühenden Röhren zurückblieb.

In einer zweiten Reihe von Versuchen wurden die Röhren, durch welche die Gasarten streichen mussten, mit Kupferdraht angefüllt und bis zur heftigsten Weissglühhitze erhitzt. Die nach einer Viertelstunde untersuchte Gasprobe gab beim Verbrennen auf 0,158 Gr. Ċ 0,126 Gr. Ḣ, oder 0,04309 C und 0,01399 H. Diess giebt auf 100 Th. C 30,771 Th. Wasserstoff. Es war also fast reines Sumpfgas, denn in diesem sind auf 100 Th. Kohlenstoff 33,33 Th. Wasserstoff enthalten. Das Gas brannte mit einer matten blauen Flamme und wurde von Chlor im Dunkeln nur zu einem sehr kleinen Theile absorbirt. Nachdem die Temperatur der Porcellanröhren längere Zeit die der starken Weissglühhitze gewesen war, fand ich, dass fast aller Kohlenstoff aus dem Gase verschwunden war und sich nur fast reines Wasserstoffgas noch entwickelte. Bei der Verbrennung erhielt ich auf:
0,008 Gr. Kohlensäure 1,202 Gr. Wasser, oder auf
0,0021818 Gr. Kohlenstoff 0,133555 Gr. Wasserstoff, oder auf
100 Th. Kohlenstoff 6121,1 Th. Wasserstoff.

Eine kleine Beimengung von Sumpfgas war noch darin geblieben, welche jedoch wahrscheinlich durch Anwendung noch höherer Temperatur hätte gleichfalls zersetzt werden können.

Das ölbildende Gas zerfällt also anfangs aus C_4H_8 in $C_2 + C_2H_8$, sodann in $C_2 + C_2 + H_8$.

Von dieser Eigenschaft, reines oder doch fast reines Wasserstoffgas auf wenig kostspieligem Wege zu erhalten, kann man namentlich Anwendung in der Aëronautik machen. Bekanntlich hat Green das gewöhnliche Leuchtgas zu diesem Zwecke angewandt, indessen, da es zu schwer ist, die Benuzung desselben nicht vortheilhaft gefunden. Das spec. Gewicht des Leuchtgases ist fast so gross wie das der atmosphärischen Luft. Beide verhalten sich nach Saussure's Versuchen, welche nahe mit der Theorie übereinstimmen, wie 0,9852 : 1,0000. Es würde daher dasselbe ohne Beimengung von Sumpfgas und Wasserstoffgas gar nicht anzuwenden sein; das spec. Gewicht des Sumpfgases ist 0,5589, und das des Wasserstoffes, welches immer jene beiden Gasarten im Leuchtgase begleitet, 0,0691. Das gewöhnliche, aus den Steinkohlen erhaltene Gemenge dieser Gasarten besitzt eine Dichtigkeit, welche ungefähr 2—3mal so gering als die der atmosphärischen Luft ist.

Um dieses Gas, welches man sich auf wenig kostspieligem Wege namentlich an den Orten verschaffen kann, in welchen sich Gasfabriken befinden, noch leichter und daher zur Luftschifffahrt geeigneter zu machen, braucht man dasselbe nur durch stark glühende Röhren zu leiten, welche am besten mit eisernen Drähten oder selbst Nägeln und anderen alten eisernen Gegenständen angefüllt sind. Auf diese Weise erhielt ich aus dem in Berlin angewandten Leuchtgase, welches nach einem oberflächlichen Versuche ein spec. Gew. von 0,43 besass, nach dem Durchstreichen durch eine heftig glühende Röhre, welche mit Eisendraht angefüllt war, ein Gas, welches nur noch ein spec. Gewicht von 0,212 hatte. Durch anhaltendes Glühen und namentlich längere Röhren, wie sie zu dem letzten Versuche bei der Analyse angewandt worden waren, erhielt ich ein spec. Gewicht, welches nur noch 0,172 betrug. Ich zweifle nicht, dass genaue Wägungen, namentlich mit dem zerlegten reinen ölbildenden Gase angestellt, eine Gasart nachweisen werden, welche sich in der Dichtigkeit sehr dem reinen Wasserstoffgase nähern wird.

Diese Zerlegung geht schon zum Theil in den Retorten vor sich, in welchen das Leuchtgas aus den Steinkohlen durch

Destillation dargestellt wird. In einigen Fabriken, in welchen die Hitze der Retorten ausserordentlich gross ist, habe ich diese Erscheinung namentlich bemerkt, während sie sich nicht, oder in viel geringerem Maasse zeigt, wo die Hitze der Retorten nicht so ausserordentlich hoch ist.

Das Innere der Retorten kleidet sich mit einem mehr oder weniger dicken Ueberzuge von Kohle aus, welcher nach und nach immer dicker wird und oft eine Stärke von mehreren Zollen erreicht. Nicht allein das ölbildende Gas, sondern auch die übrigen kohlehaltigen Destillationsproducte der Steinkohle zerlegen sich durch die glühende Metallfläche auf ähnliche Weise und veranlassen die Bildung jener Kohlendecke. Die Vermeidung derselben würde für die Fabrication des Leuchtgases von grossem Nutzen sein, denn einmal wird die Leuchtkraft des dargestellten Gases durch den Absatz der Kohle wesentlich vermindert, und zweitens werden die Retorten so stark carbonisirt, dass sie stellenweise in eine schwarze pulverförmige Masse verwandelt werden, welche so geringe Cohäsion besitzt, dass man sie mit geringer Mühe zerstören kann. Diese Zerstörung geht von innen aus und rührt ohne Zweifel meistens von der Aufnahme des Kohlenstoffes her, obwohl auch der Schwefelgehalt der Steinkohle nicht ohne Einfluss sein kann.

Die Kohle selbst, welche sich im Innern der Retorten abgesetzt hat, besitzt einige merkwürdige Eigenschaften, welche die Aufmerksamkeit der Physiker und Chemiker verdienen. Ich fand die Eigenschaften dieses Körpers durchaus verschieden, je nachdem er von der Stelle entnommen war, welche dicht an der Retorte angesessen hatte, oder die innere Höhlung der Retorte begrenzte. Jener Theil besitzt eine bedeutende specifische Schwere, welche nach dem Innern hin mehr und mehr abnimmt. Hr. Meyn aus Kiel, welcher mir bei der Ausführung dieser Untersuchung behülflich war, fand das spec. Gew. bei 18° C., von aussen nach innen fortschreitend, zu 2,356;.. 2,056;.. 1,982;... 1,831;... 1,723. Diese letztere Zahl ist fast die geringste, welche gefunden wurde, und wenn sie niedriger war, schienen es kleine Risse zu sein, welche diesen Umstand herbeiführten. Die höchste Zahl stimmt fast genau mit der Dichtigkeit des schwersten reinen Graphits überein. Auch die spec. Wärme ist nach Regnault's Versuchen fast die, welche er bei dem natürlichen

Graphit fand *). Der natürliche Graphit besass eine spec. Wärme von 0,20187 und der Graphit aus den Gasretorten eine von 0,20360. Dabei besitzt der dichte Theil des Gasretorten-Graphits eine so beträchtliche Härte, dass er am Stahl Funken giebt und sich nur durch Schleifen mit Smirgel, mit ganz ähnlichen Schwierigkeiten wie Glas, bearbeiten lässt

Es schien mir interessant, die chemische Zusammensetzung des Graphits zu ermitteln; derselbe wurde daher in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, wozu eine viel höhere Temperatur angewandt werden musste als zur Verbrennung des Diamants und selbst des natürlichen und Hohofengraphits. Hr. Meyn führte einige dieser Verbrennungen aus, und wir erhielten dabei folgende Zahlen:

1) Graphit von der äussersten Seite, dicht an der Oberfläche der Retorte:

0,558 Gr. lieferten 2,015 Gr. C̈ und hinterliessen 0,014 Eisenoxyd, oder enthielten 0,549 C und 0,0097 Fe, oder:

98,38 p.C. C und 1,72 p.C. Fe.

0,500 aus einer andern Retorte, gleichfalls dicht an der Wand anliegend, gaben 1,830 C̈ und hinterliessen 0,0015 Gr. Eisenoxyd, oder enthielten 0,499 C und 0,001 Fe, oder:

99,80 p.C. C und 0,20 p.C. Fe.

In beiden Fällen war keine Wasserbildung zu bemerken. Die Kohle enthielt, wie man sieht, auch das Eisen in sehr wechselnder Menge und, wie es scheint, als Kohleneisen. Dass jede Spur von Wasserstoff hier ausgeschieden war, überraschte mich, da ich in einem frühern Versuche nicht im Stande war, durch anhaltendes Glühen der Zuckerkohle dieser allen Wasserstoff zu entziehen **), doch ist es wahrscheinlich, dass hier die noch höhere und namentlich viel länger anhaltende Glühhitze die Ausscheidung des Wasserstoffes bedingt hat. Bei der Untersuchung der darauf liegenden Schichten war die Gegenwart des Wasserstoffes nicht zu verkennen.

2) Graphit aus der Mitte eines 1½ Zoll dicken Ueberzuges.

*) Dies. Journ. XXV. 167.

**) Dies. Journ. XXIII. 179.

0,321 Gr. gaben 1,147 Gr. Kohlensäure und 0,016 Wasser und hinterliessen 0,007 Gr. Asche.

Diess beträgt also:

97,44 p.C. C,
0,55 — H,
2,18 — Asche
100,17.

Die Asche bestand aus Eisenoxyd und Kieselsäure. Diese rührte offenbar aus der Asche der Steinkohlen her, welche mechanisch mit fortgerissen war, während das Eisenoxyd vermuthlich als Kohleneisen in dem Graphit vorhanden und erst beim Verbrennen in Eisenoxyd umgewandelt worden war.

Die Reinheit, in welcher man sich hier sehr dichte, feste Kohlenstückchen verschaffen konnte, welche sich zu gleicher Zeit als gute Wärmeleiter erwiesen *) und keine Eigenschaften der porösen Kohle, z. B. in Bezug auf Condensationsfähigkeit der Gasarten, besassen, veranlasste mich, das elektrische Verhalten dieses Körpers genauer zu untersuchen. Dieses fand ich namentlich ausgezeichnet in Beziehung der *Thermoelektricität*. Wurde ein Stückchen der Kohle, welches ungefähr ¼ Linie im Durchmesser hatte, mit einem gleich grossen Stückchen Wismuth in einer Berührungsfläche von ¼ Linie im Quadrat zusammengepresst und durch die Hand erwärmt, so wurde dadurch ein starker elektrischer Strom erregt, welcher die Nadel eines Nobili'schen Multiplicators in starke Schwingungen versetzte **). Gegen Antimon verhielt sich die Kohle fast eben so stark thermoelektrisch, doch wurde die Nadel, wie sich voraussehen liess, nach der entgegengesetzten Seite als bei dem Wismuth abgelenkt. Die Kohle steht also zwischen beiden Metallen. Eine Melloni'sche Thermosäule, aus Wismuth und Graphit gefertigt, zeigte sich sehr empfindlich, weniger eine solche aus Antimon und Graphit combinirt. Gegen Nickel, Neusilber, Zink, Kupfer, Eisen erwies sich der Graphit

*) Vgl. Berzelius's Anwendung des Löthrohres. 2. Aufl. S. 25. Berzelius fand eine ähnliche Kohle wie die hier beschriebene zuweilen in den Hohöfen unverzehrt bis in die Form herabkommen.

**) Die Messungen über die Stärke des Stromes auf einer Sinusboussole werde ich in einer spätern Abhandlung mittheilen.

gleichfalls wirksam, doch in absteigender Ordnung. Die thermoelektrische Kraft stieg nicht, als der Graphit mit kochendem Königswasser ausgezogen worden war.

Ausser dieser auffallend starken thermoelektrischen Eigenschaft zeigt dieser Graphit auch eine besondere Kraft in der Bunsen'schen Kohlenzinkkette, bei welcher er jedoch nicht mit Vortheil vor dem gewöhnlichen Coaks-Steinkohlenpulver angewandt werden kann, da seine Bearbeitung sehr schwierig und kostspielig ist.

Die Bildung dieser Kohle in den Gasretorten findet namentlich dort statt, wo die Temperatur der Retorten eine unverhältnissmässig hohe ist. Die Retorten leiden dadurch natürlich ausserordentlich, und ausserdem wird die Güte des Productes beeinträchtigt. Die hohe Temperatur hat ausserdem noch einige Nachtheile. Besonders wird dadurch der Angriff der Retorten durch die Steinkohlen während der Vercoakung vermehrt, was jedoch in einigen Anstalten durch das Einlegen der Steinkohlen in Drahtkörbe, in welchen dann die ausgeglühten Coaks herausgezogen werden, vermieden wird. Die Anwendung dieser Körbe hat noch den Vortheil, dass die Operation des Entleerens und Füllens der Retorten schneller geschehen kann und auf diese Weise ein nicht ganz unbeträchtlicher Verlust an Gas vermieden wird. Die niedrigere Temperatur der Retorten hat jedoch einen andern Nachtheil. Der gebildete Theer nämlich condensirt sich namentlich oben an den etwas kühleren Theilen der Retorte, tropft von dort herab und bildet jetzt eine sogenannte Glanzkohle, welche die Coaks bedeckt, zusammenkittet, die Retorten sehr angreift und selbst sehr verstopft. Um diesen Uebelstand zu umgehen, wird in einigen Fabriken, z. B. den von Leipzig und Dresden, in die Retorten eine Art von eisernem Bock gesetzt, dessen höchster Theil nach vorn gerichtet ist. Auf diesen fällt der Theer herab, fliesst nach hinten, verkohlt da ziemlich langsam und liefert, ohne beträchtlichen Kohlenabsatz, selbst noch eine Menge Leuchtgas. Die Bildung dieses Theers bedingt die Erzeugung eines ganz eigenthümlichen Graphits, welcher nicht, wie der oben beschriebene, aus leicht erkennbaren horizontalen Schichten besteht, sondern durch das wiederholte Auftropfen auf eine Stelle concentrische Schichten zeigt, so dass die Kohle beim Durchschla-

gen ganz wie eine Holzkohle erscheint und wie diese Jahrringen ähnliche Streifen erkennen lässt.

Diese Kohlemassen, welche die Gasfabriken so häufig zeigen, finden wir bei jeder Verkohlung, welche in Cylindern vorgenommen worden, und die Holzverkohlung, die Behufs der Schiesspulver-Fabrication ausgeführt wird, zeigt gleichfalls diese Erscheinung. In der Pulverfabrik zu Spandau, der besten, welche ich kenne, findet dieser Uebelstand in sehr geringem Maasse statt. Es ist diess die sogenannte Glanzkohle, welche sich bildet, indem der Theer an den Wänden der Retorte auf das heisse, halb oder ganz verkohlte Holz tropft, die Poren desselben durchdringt, nun selbst verkohlt und den Stücken eine glänzende, gleichsam lackirte Oberfläche giebt; die Bildung dieser Glanzkohle beträgt in oben erwähnter Fabrik noch bei weitem kein halbes Procent; andere Pulverfabricanten habe ich klagen hören, dass sie zuweilen bis zu 5 p.C. stiege. Die Kohle ist nicht porös, hart und schwer verbrennlich, wird daher in der preussischen Artillerie sorgfältig ausgemärzt. Bei der Bereitung der Coaks finden sich zuweilen, ausser den genannten Graphitbildungen, noch andere Massen, welche den von Deegen beschriebenen Holzkohlenfasern sehr ähnlich sind. Es sind schwarze, sehr feine haarähnliche Fäden, welche an einzelnen Stellen der Coaks in grosser Menge sich ausbreiten. Man könnte sie im ersten Augenblicke für haarförmig krystallisirte Kohle, wie z. B. gediegenes Silber, halten, aber bald überzeugt man sich, dass sie aus der Asche der Coaks entstanden sind, welche sich hier im geschmolzenen Zustande ausgeschieden hat. Sie haben die grösste Aehnlichkeit mit den bei der Holzkohle auftretenden Fäden, welche Deegen als aus den Gefässen des Holzes entstanden erklärt, eine Deutung, die bei den Coaks schwerlich zulässig sein dürfte.

Die Zersetzung, welche die Kohlenwasserstoffarten durch glühende Oberflächen erleiden, beschränkt sich auf Kohleabscheidung, wenn die Fläche durch eine Substanz gebildet wird, welche nicht im Stande ist, sich mit der Kohle chemisch zu vereinigen; daher findet bei Glas und Porcellan keine andere Reaction statt. Anders ist es bei den Metallen, und namentlich denen, welche eine Neigung besitzen, sich mit Kohle zu vereinigen. Das Eisen gehört namentlich dazu, und ich habe schon

angeführt, dass dasselbe sich in den Gasretorten fast völlig in pulveriges Kohleneisen umwandelt. An einigen Stellen fand ich die Retorten in zwei und mehrere Blätter getheilt, welche horizontal auf einander lagen. Beim Aufbrechen der dadurch gebildeten kleinen Höhlungen fand ich, dass auf der untern Seite sich kleine krystallähnliche Warzen mit spiegelnden, aber unebenen Flächen angesetzt hatten, welche aus Kohleneisen bestanden, und zwar auf 86 Th. Eisen 14 Th. Kohle enthielten. Es nähert sich dieses Verhältniss der noch nicht aufgefundenen Verbindung von 1 Fe, 1 C, jedoch ist es wahrscheinlich ein Gemenge, da es nicht möglich war, ausgebildete Krystalle aufzufinden. Graphit enthielten die Massen nicht. M'Intosh hat bekanntlich die Eigenschaft des ölbildenden Gases, durch Eisen in Wasserstoff und Kohle zerlegt zu werden, angewandt, um aus dem weichen Eisen Stahl zu erhalten. Natürlich muss dabei jede Einmengung von Schwefel sehr sorgfältig vermieden werden.

Von den übrigen Metallen habe ich noch bei einigen die Einwirkung derselben in der Glühhitze auf das ölbildende Gas untersucht, und zwar beim Kupfer, Platin, Palladium und Nickel.

Das Kupfer zeigt schon bei geringer Glühhitze im Strome des ölbildenden Gases ein besonderes Verhalten. Der blanke Kupferdraht von 1½ Mm. Dicke wurde blind und überzog sich mit einer sehr dünnen Schicht einer schwärzlichen Substanz, welche zwar durch Reiben zu entfernen, jedoch mit selbst sehr genauen Instrumenten nicht zu messen war. Diess war um so erklärlicher, da das Gewicht von 25,628 Gr. dabei nur auf 25,630 Gr. gestiegen war. Dennoch zeigte das Kupfer eine sehr wesentliche Veränderung in der Aggregation. Die rothe Farbe des Kupfers war verschwunden und in eine röthlichweisse umgewandelt, der Bruch war körnig, fast krystallinisch zu nennen, und besonders war das Metall so spröde und leicht zerbrechlich, dass man den Draht mit Vorsicht aus der Röhre herausnehmen musste, um ihn dabei nicht gänzlich zu zertrümmern. Die zerbrochenen Stückchen liessen sich in der Hand leicht zu einem feinen Pulver zerreiben, genug, die Cohäsion des Metalles war fast aufgehoben. Die chemische Veränderung konnte nur höchst unbedeutend sein nach der geringen Ge-

wichtszunahme, desto grösser war die mechanische. Auffallend ist, dass eine blosse Glühhitze diess auf kaum eine irgend ähnliche Weise hervorzubringen im Stande ist. Das Gas war übrigens rein von Schwefel. Bei Kupferdrähten, welche 2, 3 und 5 Mm. dick waren, traten dieselben Veränderungen, wiewohl erst nach längerem Glühen, ein, aber auch mit sehr unbeträchtlicher Gewichtszunahme.

Dieser Versuch wurde nun in der Weise modificirt, dass anstatt des Kupferdrahtes ein pulverförmiges, durch Reduction von Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas erhaltenes metallisches Kupfer angewandt wurde. Dieses war nach einiger Zeit oberflächlich mit einer schwarzen Decke überkleidet, welche an der Seite, von welcher der Gasstrom herkam, eine mehrere Linien betragende Dicke erreicht hatte, während an der entgegengesetzten Seite dieselbe nur sehr gering war.

Als sie von dem zusammengesinterten Metalle mit einem Pinsel sorgfältig entfernt war, erschien dieses noch sehr glänzend an den Stellen, welche vorher mit dem Polirstahl zusammengedrückt waren, doch zeigten sich einige grössere Körner so spröde, dass sie in einem Achatmörser sich mit Leichtigkeit pulverisiren liessen.

Das schwarze, sehr leichte und lockere Pulver hatte ganz das Ansehen von reiner ausgeschiedener Kohle, hinterliess jedoch beim Verbrennen stets eine Quantität von Kupferoxyd, dessen Menge sehr nach der Höhe oder Tiefe wechselte, aus welcher die Substanz entnommen war. Je näher dem Kupfer, desto mehr Kupferoxyd war darin enthalten. Ich fand bei einem Versuche in der obersten, von dem Kupfer entferntesten Schicht, dass 100 Th. der Substanz 5 Th. Kupferoxyd hinterliessen, also 4 p. C. metallisches Kupfer enthielten. In einem andern Versuche hinterliessen 100 Theile der obersten Schicht nur 3 Th. Kupferoxyd; sie enthielten also nur 2,4 p C. metallisches Kupfer. Dagegen fand ich in 100 Theilen des unmittelbar auf dem Metalle abgesetzten schwarzen Pulvers in dem ersten Falle 15 Th. Kupferoxyd oder 12 Th. metallisches Kupfer, und im zweiten 12,5 Th. Kupferoxyd oder 10 Th. metallisches Kupfer. Ich suchte durch anhaltendes Glühen eine constante chemische Verbindung hervorzubringen, jedoch gelang diess nicht. Stets fand ich zwischen dem Kohlenkupfer eine

grosse Menge von wahrscheinlich mechanisch eingemengter überschüssiger Kohle, welche sich überdiess nur schwierig als solche, selbst durch mikroskopische Betrachtung erkennen liess. Dass hier das Kupfer sich entfernt von dem Metalle mit der Kohle verbunden hat, zeigt eine der Cementation gerade entgegengesetzte Erscheinung. Offenbar nimmt die zuerst niedergeschlagene Kohle Kupfer auf, darüber schlägt sich von Neuem Kohle nieder, diese entzieht dem darunter liegenden Kohlenkupfer dieses Metall, während dafür die darunter liegende Schicht sich mit dem Metall von Neuem verbindet, und so fort, bis selbst die mehrere Linien entfernte Kohlenschicht Metall zugeführt bekommen hat. Eine ganz ähnliche Erscheinung finden wir bei den meisten anderen Metallen. So auch bei dem Eisen. Eisenblech, welches z. B. zu tief in die Spiritusflamme hineinreicht, so dass sich Russ an demselben ausscheidet, bildet in diesem Russ Kohleneisen, welches, wenn der Luftzutritt ungehindert ist, sehr bald verbrennt und baumförmige Vegetationen von Eisenoxyd hinterlässt. Auch hier geht eine solche umgekehrte Cementation vor sich.

Die Bildung des Kohlenkupfers, dessen Existenz von einigen Chemikern bezweifelt wird, und gerade seine Bildung auf diesem Wege durch metallisches Kupfer und ölbildendes Gas hat einiges Interesse für die analytische Chemie, nämlich die Analyse organischer Verbindungen durch Kupferoxyd. Hierbei ist es in der That möglich, wie auch Dumas annimmt, dass, wenn ein Theil des Kupferoxyds in metallisches Kupfer verwandelt worden ist, die durch die Erhitzung der organischen Substanz gebildeten flüchtigen Kohlenwasserstoffe, oder wohl gar die unveränderten verflüchtigten Verbindungen auf gleiche Weise zerlegt werden wie das ölbildende Gas, und durch Bildung von Kohlenkupfer ein nicht zu reparirender Verlust an Kohlenstoff entsteht. Es ist diess ohne Zweifel eine derjenigen Fehlerquellen, welche bei der grossen Menge organischer Analysen, die mit den kohlenstoffreichsten Verbindungen ausgeführt sind, so lange Zeit gehindert haben, die früher angenommene Zusammensetzung der Kohlensäure als unrichtig zu erkennen. Natürlich wird dieser Fehler durch die Anwendung des Sauerstoffes verhindert, und es gewährt daher dieselbe eine grosse Sicherheit für die Richtigkeit der ausgeführten Analysen.

So wie das Kupfer verhalten sich auch die anderen Metalle, welche ich noch in dieser Beziehung untersucht habe, nämlich Nickel, Palladium und Platin.

Auch das Nickel bedeckt sich im gepulverten Zustande mit einer Kohlendecke, welche in der obersten Schicht zwischen 3 und 4 p.C. metallisches Nickel enthielt. Nickeldraht wurde gleichfalls spröde, schien aber für den Magnetismus empfänglicher zu werden als er vorher war; möglich, dass man dieses Mittel anwenden könnte, um die Nickelstäben geeigneter zu Magneten und Nadeln zu machen.

Dass sich das Platin, wie das Palladium, mit Kohle verbinden kann, wenn Kohlenwasserstoffgase an seiner glühenden Fläche hinstreichen, haben die Chemiker oft an den Platintiegeln erfahren, welche in die Spiritusflamme einer Lampe zu tief eingehängt sind, so dass der Luftzutritt beschränkt und Kohle unverbrannt ausgeschieden wird. Dieselbe Beobachtung kann man leicht beim Palladium machen. Es ist hier indessen nicht die *ausgeschiedene* Kohle, welche sich mit dem Platin vereinigt, sondern es ist vielmehr der unverbrannte Kohlenwasserstoff, welcher zerlegt wird, indem er mit der glühenden Metallfläche in Berührung kommt, und dessen Kohle sich im *status nascens* mit dem Metalle vereinigt. Man findet, dass manche Platingefässe besonders dazu geneigt sind, und es mag vielleicht eine gewisse Verunreinigung des Metalles nicht ohne Einfluss sein, obwohl ich auch bemerkt habe, dass die Form des Gefässes zuweilen dazu beizutragen scheint.

Es wachsen in diesen Fällen schwarze Vegetationen von Kohlenplatin aus dem Gefässe hervor, welche bei freiem Luftzutritt sehr bald zu Platinschwamm verbrennen. An den Stellen, welche einmal diese üble Erscheinung gezeigt haben, pflegt sich dieselbe oft zu wiederholen, und ich besitze einen Tiegel, welcher nur aus diesem Grunde in sehr kurzer Zeit an einer Stelle durchlöchert wurde, nachdem dieselbe durch einen Umstand ihre glatte Oberfläche verloren hatte. Zuweilen hilft es, solche rauhe Stellen mit dem Polirstahl wiederum zu glätten.

Ich leitete einen Strom von ölbildendem Gase durch eine stark glühende Porcellanröhre, in welcher sich ein spiralförmig gewundener Draht von Platin von $\frac{1}{4}$ Mm. Dicke befand. Derselbe bedeckte sich, ähnlich wie der starke Kupferdraht, mit

einer dünnen schwarzen Schicht, welche sich schwer abwischen liess, aus Kohlenplatin bestand und den früher blanken Draht jetzt völlig zerfressen hinterliess, als wenn derselbe in Königswasser gelegen hätte. Ein dünner Draht von $\frac{1}{15}$ Mm. Durchmesser, gleichfalls zu einer Spirale gewunden und einer starken Hitze ausgesetzt, bedeckte sich schnell mit einer dichten Kohlenschicht, welche jetzt, als die Reaction einmal begonnen hatte, erstaunlich schnell wuchs und eine ganz lockere, aber wenigstens 30mal so dicke Schicht von Kohlenplatin bildete. Dieses verstopfte endlich fast die ganze Porcellanröhre, so dass der Gasstrom die Masse vorschleuderte. An der Luft verbrannte die Masse sehr leicht und hinterliess 11,5 p.C. Platin in Form eines ungemein feinen und zarten grauen Schwammes, welcher an chemischer Wirksamkeit den gewöhnlichen Platinschwamm bei weitem übertraf. Diese Zusammensetzung erhielt ich auch ungefähr, als ich statt des Drahtes Platinschwamm anwandte. Ich bemühte mich vergebens, eine Verbindung von Kohle und Platin in einfachen Procenten auf diese Weise zu erzeugen. Uebrigens hatte das Platin in beiden Fällen nur sehr wenig von seiner Geschmeidigkeit eingebüsst.

XCVI.

Umwandlung der Zimmtsäure in Hippursäure im thierischen Organismus.

Von

O. L. ERDMANN u. R. F. MARCHAND.

Unter den Nierensecretionsproducten des Pferdes, des Rindviehes und vermuthlich aller Grasfresser befindet sich bekanntlich eine eigenthümliche Säure, welche von den früheren Chemikern allgemein für Benzoësäure erklärt wurde. Erst durch Liebig's Untersuchung ist nachgewiesen worden, dass es eine besondere stickstoffhaltige Säure sei, welche in ihrem Verhalten zwar einige Aehnlichkeit mit der Benzoësäure besitzt, jedoch wesentlich verschiedene Reactionen hervorbringt; es ist diess die *Hippursäure*.

Es scheint jedoch, dass nicht alle früheren Angaben, nach

denen im Pferdeharn u. s. w. Benzoësäure gefunden sein sollte, unrichtig seien, denn der eine von uns fand bereits vor mehr als 4 Jahren *), dass der Harn von denselben Pferden bald Hippursäure, bald Benzoësäure enthielt, ohne dass die Ursache dieser sonderbaren Erscheinung aufzufinden war.

Die Vermuthung, dass die Fütterung der Thiere hierbei eine Rolle spiele, lag sehr nahe und schien dadurch bestätigt zu werden, dass Luxuspferde gewöhnlich Hippursäure, Ackerpferde hingegen Benzoësäure lieferten, obwohl Tags darauf, nachdem diese erhalten war, dieselben Ackerpferde bei derselben Fütterung Hippursäure erzeugten.

Liebig, welcher gleichfalls diese Beobachtung gemacht hatte, glaubte sie anfangs in einer Zersetzung der Hippursäure während der Darstellung suchen zu müssen, eine Meinung, welche Dumas gleichfalls früher hegte **); dem widersprach indessen der Umstand, dass jedes Mal bei der Darstellung genau dasselbe Verfahren angewandt worden war. In neuerer Zeit hat Liebig eine neue, sehr sinnreiche Erklärungsweise aufgestellt, welcher durch keine bis jetzt bekannte Thatsache widersprochen wird ***). Er nimmt nämlich an, dass nicht sowohl die Nahrung als die Thätigkeit des Thieres die Erzeugung der Hippursäure bedinge. Durch eine erhöhte Thätigkeit wird auch der Lebensprocess gesteigert und die Menge der consumirten Körpersubstanz vermehrt, welche daher auch reichlicher ersetzt werden muss. Die zu ersetzende Körpermasse ist stickstoffhaltig, daher wird, um sie in grosser Menge zu reproduciren, auch eine grosse Menge von Stickstoff erfordert. Der meiste oder aller Stickstoff der Nahrung wird aufgenommen und nur solcher durch den Urin ausgeschieden, welcher aus dem thierischen Organismus selbst, nicht aber aus der Nahrung herrührt, diese müsste denn im Uebermaasse genossen worden sein.

Für diese Ansicht spricht der oben erwähnte Umstand, dass bei Luxuspferden besonders die Hippursäure häufig gefun-

*) Erdmann in dies. Journ. XIII. 422.

**) *Ann. de chim. et de phys. LVII. 331.*

***) Die organ. Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie, S. 84.

den wurde, selten bei Ackerpferden. Jene erhielten ein grösseres Aequivalent von Futter, als ihrer consumirten Körpermasse entsprach, diese hingegen erforderten bei grösserer Thätigkeit eine grössere Menge Nahrungsstoff, welcher völlig assimilirt wurde. Wir können hinzufügen, dass in dem Urin der Pferde in Veterinäranstalten stets eine reichliche Menge von Hippursäure sich befindet, während in vielen chemischen Fabriken Benzoëssäure aus dem Harne von Arbeitspferden dargestellt wird, woher die käufliche Säure so oft den höchst widrigen Geruch nach Pferdeurin besitzt, welcher bei der Umwandlung der Hippursäure in Benzoëssäure durch Mangansuperoxyd und Schwefelsäure *) unfehlbar völlig vernichtet werden würde.

Ein *Experimentum crucis* für die Liebig'sche Erklärung würde es sein, wenn man ein gesundes unthätiges Pferd einige Zeit lang ganz ohne Nahrung liesse. Der Harn dürfte dann nur Benzoëssäure enthalten, da die Hippursäure als stickstoffhaltige Substanz nur dem Stickstoff-Ueberschusse der Nahrung ihre Entstehung verdanken und nicht aus dem Stickstoffgehalte der Körpersubstanz, welche in den Secretionsprocessen abgesondert wird, hervorgehen soll **).

Wöhler hatte schon vor längerer Zeit die Vermuthung ausgesprochen, dass die Hippursäure in dem Urin der Pflanzenfresser von dem Benzoëssäuregehalt einiger Futterarten herrühre, ohne darüber entscheidende Versuche anzustellen. Er hatte zwar, als er einem Hunde Benzoëssäure im Futter darreichte ***), Krystalle aus dem Harne erhalten, welche der Beschreibung nach gewiss nichts Anderes als Hippursäure waren, indessen war diese Säure damals noch nicht entdeckt, und Wöhler glaubte Benzoëssäure vor sich zu haben.

Es wäre diess das erste Beispiel, dass auch fleischfressende Thiere im Stande wären, die Benzoëssäure durch die Verdauung in Hippursäure umzuwandeln.

Aber auch der menschliche Organismus kann Hippursäure erzeugen. Im Harne kleiner Kinder war früher Benzoëssäure

---

*) Pelouze, dies. Journ. XIII. 420.

**) Vgl. Marchand, ebend. XIV. 495.

***) Tiedemann's Zeitschr. I. 149.

angegeben, ohne Zweifel nur durch Verwechselung mit der Hippursäure, und von Lehmann wurde im diabetischen Harne ziemlich reichlich diese Verbindung nachgewiesen *), welche auch durch Ambrosiani darin gefunden wurde. Bouchardat fand in einigen Fällen so viel Hippursäure im menschlichen Urin, dass er eine eigene Krankheitsform daraus zu bilden sucht, die sogenannte Hippurie.

Welches der Ursprung der Hippursäure bei den Menschen sei, ist sehr unentschieden, und ohne auf diese für die Physiologie nicht unwichtige Frage hier näher eingehen zu wollen, bemerken wir nur, dass es wahrscheinlich nicht, wie bei den Herbivoren, der unmittelbare Genuss der Benzoësäure ist, da die gewöhnlichen Gemüse nichts von dieser Substanz enthalten, und sie namentlich nicht bei Kindern, welche nur erst Muttermilch geniessen, durch die Nahrung zugeführt werden kann. Es muss hier die Hippursäure aus anderen Elementen sich zusammensetzen, vielleicht, indem sie selbst nicht anfangs entsteht, sondern aus zuerst gebildeter Benzoësäure ihren Ursprung nimmt.

Dass jedoch beim Genusse der Benzoësäure der Mensch dieselbe wirklich in Hippursäure durch die Verdauung umwandle, zeigte Ure jun., indem er einem Patienten Benzoësäure in ziemlich grossen Gaben darreichte und im Harne Hippursäure wiederfand **). Durch diese interessante Thatsache wurde Hr. Keller veranlasst, die Umwandlung der einen Substanz in die andere an sich selbst zu versuchen ***), und seine im Laboratorio des Hrn. Prof. Wöhler angestellten Versuche zeigten, dass die im Harn ausgeschiedene Säure in der That Hippursäure war, mit der sie in Ansehen, Verhalten und Zusammensetzung übereinstimmte; bei der Analyse wurde jedoch nur der Kohlenstoff bestimmt.

Wir wurden durch diese Erscheinungen auf die Idee gebracht, zu untersuchen, wie sich die Zimmtsäure, welche in vielen Beziehungen der Benzoësäure so ähnlich ist, unter gleichen Umständen verhalten möchte. Es wurden zu diesem Ende

*) Dies. Journ. VI. 114.

**) *Pro. med. and surg. Journ. 1841.*

***) Göttinger gelehrte Anzeigen, 1842.

von 6 Personen, von Jedem ungefähr 5—6 Grm. reiner Zimmtsäure, mit Zuckersirup angerührt, Abends vor dem Schlafengehen eingenommen. Trotz der so grossen Dosis wurde darnach nicht die geringste Beschwerde oder Unbequemlichkeit wahrgenommen. Es trat nicht einmal ein Schweiss ein, und selbst das Kratzen, welches die Zimmtsäure sonst im Halse zurücklässt und welches so höchst unangenehm ist, konnten wir nicht, oder doch nur in kaum merkbarem Maasse wahrnehmen.

Der am andern Morgen zuerst gelassene Urin wurde eingedampft, wobei sich schon am Rande der Schale Krystalle einer sonst im Urin nicht enthaltenen Substanz absetzten, sodann mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, welche sofort einen dicken Niederschlag einer weissen, etwas bräunlich gefärbten Substanz in kleinen Spiesschen bewirkte. Diese Krystalle wurden mit Thierkohle und Wasser gekocht, wodurch die zuerst braune Auflösung fast farblos wurde und kaum gelblich gefärbte Krystalle lieferte. Der diesen anhaftende urinöse Geruch wurde durch Behandlung derselben mit etwas Chlorkalk und Wiederausscheidung der Säure durch Salzsäure vertrieben.

Die schneeweisse, in langen Säulen krystallisirte Säure hatte durchaus das Ansehen der Hippursäure, zeigte beim Schmelzen dieselbe Reaction wie diese, lieferte ein nach Bittermandelöl riechendes rothgefärbtes Destillat, während eine krystallisirende Masse sublimirte, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem benzoësauren Ammoniak besass. Wenn wir hiernach kaum zweifelhaft sein durften, dass wir in der That Hippursäure vor uns hatten, so schien uns doch die Zerlegung der Substanz nothwendig, um jedem Zweifel darüber begegnen zu können. Die im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde daher analysirt.

0,569 Gr. lieferten 1,248 Gr. Kohlensäure und 0,257 Gr. Wasser, oder 59,82 p. C. C und 5,01 p.C. H.

0,856 Gr. gaben bei 750 Mm. B. und 24° C. 60 Cb. C. feuchtes Stickgas, oder bei 758 Mm. und 0° C. 52,7 Cb. C. trocknes Gas. Diess sind 7,92 p.C. N.

Diess ist die Zusammensetzung der Hippursäure. Es besteht dieselbe aus:

C_{18}	=	1350,0	60,34
H_{18}	=	112,5	5,03
N_2	=	175,0	7,82
O_6	=	600,0	26,81
		2237,5	100,00.

Die Erzeugung der Hippursäure auf diesem Wege hat durchaus nichts Befremdendes. Wir sehen die Zimmtsäure in so verschiedener Art und Weise in Verbindungen der Benzoylreihe übergehen und sich in Bittermandelöl und Benzoësäure umwandeln, dass wir, wenn wir die Hippursäure als eine Benzamid enthaltende Substanz betrachten, die Erscheinung mit nicht grösserer Mühe erklären können, als die bei der Benzoësäure selbst stattfindende. Durch eine einfache Oxydation eines Theils ihres Kohlenstoffes und Wasserstoffes wird aus der Zimmtsäure $C_{18}H_{16}O_4$ die Benzoësäure $C_{14}H_{12}O_4$. Man kann jedoch durch die Betrachtung der Zusammensetzung der Hippursäure und der Zimmtsäure auf einen sehr einfachen Zusammenhang beider Substanzen geführt werden.

Die Zusammensetzung des Cinnamids ist $C_{18}H_{18}N_2O_2$:

1 At. wasserfreie Zimmtsäure		$C_{18}H_{14}O_3$
1 — Ammoniak		$H_6 \quad N_2$
		$C_{18}H_{20}O_3N_2$
minus 1 — Wasser		$H_2\ O$
1 — Cinnamid		$C_{18}H_{18}O_2N_2$.

Die Hippursäure würde dann dargestellt werden durch ein durch 4 At. Sauerstoff oxydirtes Cinnamid.

Dumas hat schon versucht, die Zimmtsäure mit der Hippursäure in Zusammenhang zu bringen, und wir haben uns bemüht, einen directen Beweis dafür zu finden, ob es Benzoësäure oder Zimmtsäure sei, welche in der Hippursäure enthalten sein möchte. Zuerst richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf die Destillationsproducte der Hippursäure, welche von Liebig studirt worden sind. Liebig giebt unter diesen die Benzoësäure, mit Ammoniak vereinigt, an. Es war möglich, dass diese Substanz Zimmtsäure gewesen sein konnte, denn Liebig's Untersuchung war zu einer Zeit angestellt, als die Zimmtsäure noch unbekannt war, und die Eigenschaften der Zimmtsäure sind denen der Benzoësäure bekanntlich sehr ähnlich.

Das Destillat, welches anfangs gebildet wird und aus Bittermandelöl, Ammoniak und einem sauren Salze desselben besteht, enthält zuletzt, wie diess schon lange angegeben wird, Blausäure, auf deren Entwickelung wiederum Ammoniak folgt. Die Hauptmasse des Destillates wird durch das erwähnte saure Ammoniaksalz gebildet, welches, in kochendem Wasser gelöst, durch Schwefelsäure zerlegt und filtrirt, jetzt glänzende Blättchen darstellt, die der Benzoësäure ganz gleich erscheinen. Nach nochmaligem Umkrystallisiren hatten sie allen Geruch nach Bittermandelöl völlig verloren.

Um zu entscheiden, ob eine Substanz Benzoësäure oder Zimmtsäure sei, reicht es hin, zu untersuchen, ob sie fähig sei, durch gewisse Reactionen Bittermandelöl zu bilden. Gewöhnlich wendet man dazu concentrirte Salpetersäure an, indessen ist die Reaction mit einer Auflösung freier Chromsäure, wie man sie nach Fritzsche's Methode erhält, jener bei weitem vorzuziehen. In der Kälte findet keine Einwirkung statt, aber sowie das Gemenge gekocht wird, so entwickelt sich bei Gegenwart von Zimmtsäure sofort Bittermandelöl, welches durch Benzoësäure auf diesem Wege niemals erzeugt wird.

Jene für Benzoësäure gehaltenen Krystalle wurden dieser Reaction unterworfen und zeigten in der That nicht die geringste Entwickelung von Bittermandelöl, waren daher in keinem Falle Zimmtsäure.

Da jedoch die Benzoësäure durch mehrere Reactionen mit Leichtigkeit aus der Zimmtsäure entsteht, so konnte es wohl möglich sein, die Benzoësäure sei während der kräftigen Reaction einer trocknen Destillation entstanden, und wir bemühten uns daher, die Zimmtsäure in der Hippursäure selbst aufzufinden, und zwar gleichfalls durch die Einwirkung der Chromsäure. Eine verdünnte Auflösung der Chromsäure wurde mit Hippursäure gekocht, wobei anfangs gar keine Einwirkung stattfand. Nachdem die Lösung mehr und mehr concentrirt war, entwickelte sich neben einer kleinen Menge in dem überdestillirten Wasser schwimmender Krystalle, welche der Benzoësäure durchaus ähnlich waren, ein schwacher Blausäuregeruch, und als das Gemenge begann, einzutrocknen, ging eine wasserhelle Flüssigkeit über, welche im Wesentlichen Wasser war, das jedoch einen Geruch nach Bittermandelöl oder Blausäure besass.

Wir wollen aus dieser unentschiedenen Reaction nicht einen voreiligen Schluss auf die Constitution dieser merkwürdigen Verbindung machen; wir beschränken uns nur darauf, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Punct hinzulenken, indem wir noch hinzufügen, dass, wäre die Zimmtsäure früher bekannt gewesen als die Benzoësäure, man vielleicht nicht angestanden haben würde, jene in der Hippursäure anzunehmen.

XCVII.

Ueber die Verbindung des Rohrzuckers mit den Basen.

Von

E. SOUBEIRAN.

(*Journ. de pharm. et de chim. Nouvelle série. No. VI. Juin 1842.*)

Als im Jahre 1838 *) Hr. Péligot seine Untersuchungen über die Natur und Eigenschaften des Zuckers veröffentlichte, glaubte er, die Ansichten der Chemiker über diesen Gegenstand festgestellt zu haben.

Die Billigung, welche dieser Arbeit durch einen berühmten Professor bei einer feierlichen Gelegenheit zu Theil wurde, musste die Ueberzeugung dieses Chemikers noch mehr befestigen und ihm die Beistimmung des grössten Theils der Chemiker gewinnen. Aber die Kritik, welcher dieser Gegenstand anderwärts begegnete, kam bald und war in mehreren Puncten nicht grundlos.

Es wird nicht ohne Nutzen sein, eine gedrängte Uebersicht über diese Streitigkeiten zu geben, um den Stand der Untersuchung in dem Augenblicke, wo ich meine Versuche begann, zu beschreiben. Ich werde nur den Rohrzucker behandeln, mit welchem allein ich mich beschäftigt habe.

Die geschicktesten Chemiker haben die Zusammensetzung des Rohrzuckers durch ihre Analysen bestimmt, und man nimmt allgemein an, dass er aus 42,58 Kohlenstoff und 57,43 Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse, worin sie Wasser bil-

*) Dies. Journ. XV. 65.

den, zusammengesetzt ist; die letzten Analysen von Hrn. Péligot und die von Hrn. Liebig haben diese Zusammensetzung bestätigt. Nimmt man 75 als das Kohlenstoffatom an, so hat man:

Kohlenstoff	42,16
Wasserstoff und Sauerstoff	57,84
	100,00.

Das Aequivalent des Zuckers ist durch Hrn. Berzelius bestimmt vermittelst Bleioxyd, welches in die Verbindung eingeht. Dieser ausgezeichnete Chemiker betrachtete die Verbindung zusammengesetzt aus 1 At. Zucker und 2 At. Bleioxyd. Hr. Péligot, welcher neue Analysen des Bleisalzes machte und die entsprechenden Verbindungen des Baryts und Chlornatriums damit verband, wurde veranlasst, das Atomgewicht des Zuckers zu verdoppeln; nach ihm ist wasserfreier Zucker $C_{24}H_{36}O_{18}$ und verbindet sich mit 4 At. Basis, um folgende Reihe zu geben:

Wasserfreier Zucker	$C_{24}H_{36}O_{18}=Zu$
krystallisirter —	$Zu+4aq.$
Bleiverbindung des Zuckers	$Zu+4PbO$
Chlornatriumverbindung des Zuckers	$Zu+\begin{cases}3aq.\\NaCl_2\end{cases}$
Barytverbindung des Zuckers	$Zu\begin{cases}2aq.\\2(BaO,aq).\end{cases}$

Hr. Péligot hat die Verbindung des Zuckers mit Bleioxyd im luftleeren Raume bei 170° getrocknet. Es erhoben sich Zweifel über den wahren Zustand des Zuckers in dieser Zusammensetzung, und sie waren um so gegründeter, als alle anderen, von Hrn. Péligot beobachteten Verbindungen einen Theil des Wassers viel stärker zurückhielten. Diese Zweifel gewannen noch mehr an Wahrscheinlichkeit, als Berzelius ankündigte, nur einen unkrystallisirten Sirup aus der bei 170° getrockneten Bleiverbindung wieder abgeschieden zu haben. Hierauf zeigte Hr. Péligot, dass eine Temperatur von 100° hinreiche, um die Bleiverbindung des Zuckers von allem Wasser zu befreien; er konnte ausserdem Rohrzucker in Krystallen wieder daraus gewinnen. Jetzt scheint mir keine Ungewissheit über diesem Gegenstande zu schweben.

Die Analyse der Barytverbindung ist von grosser Wichtigkeit in der Arbeit des Hrn. Péligot; die von ihm bekannt

gemachten Resultate wurden von einigen deutschen Chemikern nicht angenommen. Diejenigen, welche diese Verbindungen bearbeitet hatten, wollten nicht eingestehen, dass es möglich wäre, allen Kohlenstoff vermittelst Kupferoxyd allein zu verbrennen, wie es Hr. Péligot versucht hatte; ausserdem hatte dieser Chemiker weder das Wasser noch den Kohlenstoff, welche nothwendig, mit Baryt verbunden, in der Verbrennungsröhre zurückbleiben mussten, in Anschlag gebracht.

Die Analysen des Hrn. Péligot hatten zu der Formel

$$C_{12}H_{22}O_{14}BaO$$

geführt. Hr. Liebig, indem er das Wasser und die Kohlensäure in Anschlag brachte, welche nothwendig, mit dem Baryt verbunden, zurückbleiben muss, zog die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}+BaO$ vor, wo 1 At. Wasser weniger ist. Hr. Liebig hatte aber durch die Correction noch nicht alle Schwierigkeiten gehoben, weil das bestimmte relative Verhältniss des Wassers und der Kohlensäure bei jedem Versuche variirt, aber er stützte sich auf eine Analyse des Hrn. Stein, welcher sie mit chromsaurem Bleioxyd machte. Diese Analyse von Hrn. Stein liess selbst Mehreres zu wünschen übrig, sie gab nur 31,034 und 31,03 p.C. Baryt, während sie, um mit der Formel zu stimmen, 32,09 geben musste. Dieser Verlust von 1 p.C. an Baryt verdient um so mehr Berücksichtigung, da Hr. Péligot 31,31, 30,9—30,8 Baryt gefunden hatte und demnach das wahre Verhältniss des Baryts mit einer grossen Genauigkeit bestimmt zu sein scheint.

Hr. Liebig hat in seiner Uebersetzung der organischen Chemie das alte Atomgewicht des Zuckers, 2137,37, beibehalten; da er nicht die Gründe angiebt, welche ihn abgehalten haben, das von Hrn. Péligot vorgeschlagene doppelte Atomgewicht anzunehmen, so ist vorauszusetzen, dass die Verbindung des Rohrzuckers mit dem Chlornatrium allein zu der Annahme des doppelten Atomgewichtes führen könnte, und dass er die Entscheidung der Analyse eines Körpers nicht überlassen wollte, den man nur mit grosser Mühe in Mitte einer zähen Flüssigkeit erhält und der nicht durch wiederholte Krystallisationen gereinigt war.

Was ich eben gesagt habe, wird den Leser selbst in den Stand setzen, zu urtheilen, warum ich, ungeachtet der ange-

zeichneten Arbeit des Hrn. Péligot, glauben konnte, dass neue Untersuchungen über die Verbindung des Rohrzuckers mit den Basen nöthig wären. Bei dem Analysiren dieser Verbindungen lernt man die grossen Schwierigkeiten bei dem Verbrennen jedes organischen Stoffes kennen. Die vollkommene Verbrennung ist unmöglich, wenn man Kupferoxyd anwendet, und gelingt selbst nicht allemal, wenn man sich chromsauren Bleioxyds bedient. Bei den ersten, mit diesem Salze angestellten Analysen habe ich fast regelmässig einen Verlust erhalten, besonders an Kohlenstoff. Ich habe hierauf chromsaures Bleioxyd mit geschmolzenem saurem chromsaurem Kali gemengt, um ganz versichert zu sein, dass kein Theil des Alkali's als Hydrat oder kohlensaures zurückbleibe, aber es ist mir nur dann gelungen, wenn ich eine sehr grosse Menge des verbrennenden Salzes anwandte. Um 1 Gr. Substanz zu verbrennen, wende ich 100 Gr. chromsaures Bleioxyd an, gemengt mit 10 Gr. zweifach-chromsaurem Kali. Vor das Gemenge fülle ich eine lange Schicht von Kupferoxyd; jede Verbrennung verlangt nicht weniger als 4 Stunden. Das Wasser wurde condensirt in einer Uförmigen Röhre, welche aus einer kleinern Röhre, um den grössern Theil des flüchtigen Wassers aufzunehmen, bestand, sodann eine Säule von Chlorcalciumstücken enthielt und endlich eine Säule von mit Schwefelsäure angefeuchteten Bernsteinstücken. Die Kohlensäure wurde in einem Liebig'schen Apparate gesammelt, welche eine Kalilauge von 1,360 Dichtigkeit besass. Eine kleine Röhre voll Kali in Stücken hielt die Dämpfe zurück, welche der am Ende der Operation sich entwickelnde Sauerstoff aus der Kalilauge fortreissen konnte. Zu der durch die Wägung des Liebig'schen Apparates gefundenen Kohlensäure wurde die Menge der in der letzten Röhre gefundenen zugezählt, eine Quantität, welche nie mehr als 6 oder 7 Mgr. betrug. Zur Probe für die Kohlensäure habe ich einige Verbrennungen mit einer Mischung von Quecksilberoxyd und zweifach-chromsaurem Kali gemacht. Das Quecksilberoxyd war mit einer schwachen Auflösung von Kali, um vollständig alle Salpetersäure zu entfernen, gewaschen. Die Verbrennung ging leicht und vollständig von Statten, aber ich habe diesem Mittel entsagt und bin dahin gelangt, regelmässig mit Chromsäure und Bleioxyd zu verbrennen.

Zucker, an Baryt gebunden.

Die Verbindung von Rohrzucker und Baryt war krystallisirt, bei 100° getrocknet und gab 30,8—30,9—31,1 p.C. Baryt. Diese Zahlen stimmen mit denen, welche Hr. Péligot und Hr. Stein gefunden haben, überein.

Der Barytzucker, verbrannt mit chromsaurem Bleioxyd, gemengt mit zweifach-chromsaurem Kali, hat folgende Resultate gegeben:

Erste Substanz 0,824 Gr.	=	Wasser	0,330
Kohlensäure 0,876,	bd.	Kohlenstoff	0,239.
Zweite Substanz 1,193 —	=	Wasser	0,480
Kohlensäure 1,259,	od.	Kohlenstoff	0,343.
Dritte Substanz 1,200 —	=	Wasser	0,483
Kohlensäure 1,299,	od.	Kohlenstoff	0,359.

Oder:	1.	2.	3.
Wasser nach p.C.	40	40,3	40,2
Kohlenstoff— —	29	28,75	29,4.

Diese Zahlen vereinigen sich am besten mit folgender Formel:

Kohlenstoff	24 At.	1800	29,1
Wasser	22 -	2474	39,9
Baryt	2 -	1914	30,9.

Diess ist die von Hrn. Péligot gegebene Formel.

Ich habe versucht, eine minder an Baryt reiche Verbindung zu erhalten, indem ich die vorige Barytverbindung in einer Lösung von Zucker auflöste und durch Alkohol fällte. Ich fand in dem Niederschlage 30 p.C. Baryt. Hr. Brendecke *) hat 18,5 p.C. Baryt in einem Niederschlage erhalten, der durch einen Zusatz von sehr starkem Alkohol in einer Auflösung von Zucker und Baryt hervorgebracht worden war; aber da beide Elemente der Verbindung für sich durch starken Alkohol niedergeschlagen werden, so kann man nicht versichert sein, eine entscheidende Verbindung erhalten zu haben. Um zu einem bessern Resultate zu gelangen, habe ich eine concentrirte Mischung von 25 Gr. Zucker in einer Auflösung von 5 Gr. Baryt gemacht, und goss in die Flüssigkeit eine grosse Quantität Holzgeist, ohne jedoch einen Niederschlag zu erhalten.

*) Archiv d. Pharm. Jan. 1842.

Verbindung des Zuckers mit dem Kalk.

Hr. Péligot hat sich vor Kurzem mit der Verbindung des Rohrzuckers und Kalkes beschäftigt. Er scheint zu glauben, dass diese Verbindung sich stets gleichmässig bildet, wenn man Kalk in Berührung mit dem Zucker bringt. Er hat darin 14 p. C. Kalk gefunden. Er stützt sich ausserdem nur auf eine Eigenthümlichkeit dieses Körpers, nämlich sich in dem Maasse aus seiner Auflösung niederzuschlagen, als man diese erhitzt.

Jedoch hat Daniell schon vor längerer Zeit das Vorhandensein einer Verbindung angekündigt, welche das Drittel ihres Gewichtes an Kalk enthält. Um sie zu erhalten, empfiehlt er, 15 Th. Wasser mit 6 Th. Kalk und 10 Th. Zucker ½ Stunde lang kochen zu lassen. Weder indem ich die Vorschrift des Hrn. Daniell genau befolgte, noch indem ich sie abänderte, habe ich jemals eine so grosse Quantität Kalk mit Zucker verbinden können, als es Daniell angiebt. Die Verbindung enthält diese beiden Körper in dem Verhältnisse von 1:4, und diess ist diejenige, welche die meiste Neigung hat, sich zu bilden. Man erhält sie jedes Mal, wenn der Kalk im Verhältnisse zum Zucker im Ueberschusse vorhanden ist und wenn man beim Aufwallen der siedenden Flüssigkeit, wie es Daniell gethan hat, die Operation vornimmt, oder wenn die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht.

Brendecke erwähnt ebenfalls diese Verbindung. Er schlägt vor, sie so darzustellen, dass man mit ½ Th. Wasser ein Gemenge von gleichen Theilen Aetzkalk und Rohrzucker anfeuchtet. Die Masse erhitzt sich und man erhält daraus eine dem Anscheine nach harzige Masse, welche man in Wasser auflöst. Es ist einfacher, Kalkmilch im Ueberschusse zu einer Auflösung von Rohrzucker zuzufügen.

Die daraus hervorgehende Kalkverbindung ist bei 100° in einem von Kohlensäure befreiten Luftstrome getrocknet. Um die Menge des Kalkes zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge der Substanz mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure gemengt und bei einer gelinden Hitze getrocknet, bis nichts als eine schwarze kohlehaltige Masse zurückblieb. Das Gefäss wurde auf eine Weingeistlampe gestellt und die Kohle verbrannt, wobei schwefelsaure Kalkerde zurückblieb, welche

zur grössern Sicherheit mit ein wenig Schwefelsäure angefeuchtet und von Neuem geglüht wurde. Ich habe gleiche Resultate erlangt, sowohl wenn ich mit durch Alkohol gefällten Verbindungen oder mit dem Producte der Verdunstung, im luftleeren Raume bei 100° getrocknet, gearbeitet habe.

Substanz 1 Gr.	=	schwefels. Kalk	0,485	oder Kohlenstoff	20,14
1 —	=	—	0,476	— —	20,03
1,16 —	=	—	0,57	— —	23,6.

Mittel nach Procenten 20,1.

Ich habe diese Verbindung auf gleiche Weise wie die mit Baryt analysirt und habe erhalten:

Erste Substanz	0,794 Gr.	=	Wasser	0,368
Kohlensäure	0,960,	od.	Kohlenstoff	0,262.
Zweite Substanz	0,912 —	=	Wasser	0,425
Kohlensäure	1,130,	od.	Kohlenstoff	0,308.
Dritte Substanz	0,896 —	=	Wasser	0,418
Kohlensäure	1,110,	od.	Kohlenstoff	0,302.
Vierte Substanz	0,533 —	=	Wasser	0,248
Kohlensäure	0,655,	od.	Kohlenstoff	0,1786.

Oder:	1.	2.	3.	4.
Wasser nach p. C.	46,3	46,6	46,5	46,5
Kohlenstoff — —	32,9	33,7	33,8	33,5.

Diese Zahlen vereinigen sich mit folgender Formel:

Kohlenstoff	24 At. =	1800	33,8
Wasser	22 — =	2474	46,3
Kalk	3 — =	1068	20
		5342.	

Dieser Zucker mit 3 At. Kalk ist weiss und krystallisirt nicht. Wenn man ihn in dünnen Lagen verdampfen lässt, so trocknet er in Blättchen, welche das Ansehen haben wie arabisches Gummi. Er riecht sehr unangenehm, löst sich in Wasser sehr leicht auf und scheidet sich aus der Auflösung in dem Maasse, als sie erhitzt wird, aus. Er ist in starkem Alkohol nicht löslich, löst sich jedoch in schwachem Alkohol und in Alkohol, mit Zucker gesättigt.

Die Verbindung des Kalkes und des Rohrzuckers, welche 14 p. C. Kalk enthält, ist weit schwieriger als die vorige zu erhalten, denn der Zucker zeigt ein viel grösseres Streben, 3 At. Kalk aufzunehmen, und ist die Verbindung einmal entstanden, so zersetzt sie sich durch einen Zusatz von Zucker nicht leicht. Man muss eine recht dünne Kalkmilch in eine Auflösung von Zucker, indem man umrührt, giessen. Man muss das Gewicht des Zuckers und Kalkes vorausbestimmen (Zucker 13, ungelöschter Kalk 2) und zwar so, dass man einen kleinen Ueberschuss an Zucker hat; man filtrirt und schlägt ihn durch Alkohol nieder. Wenn der Zucker in zu grossem Ueberschusse ist, so bleibt Alles gelöst, denn die Kalkverbindung ist in mit Zucker gesättigtem Alkohol löslich. Brendecke schlägt vor, eine concentrirte Zuckerlösung zu Kalkmilch zu setzen, bis aller Kalk gelöst ist, und die filtrirte Flüssigkeit mit Alkohol zu 85° niederzuschlagen. Dieses Verfahren gelang mir, aber man muss gestehen, dass es nie ganz sicher ist, die Verbindung rein zu erhalten. Mehrmals fand ich darin einen Ueberschuss an Kalk, welcher die Gegenwart von dreibasischem Kalkzucker anzeigte.

Der in Frage stehende Zucker hat gegeben:

Subst. 0,884 Gr.	= schwefelsaur. Kalk	0,31	od. Kalk	0,139⅛,	14,6
1,066 —	= —	— 0,372	—	0,154⅛,	14,4
0,995 —	= —	— 0,34	—	0,141⅛,	14,2.

Der Wasser- und Kohlenstoffgehalt wurde vermittelst chromsauren Bleies, vermischt mit saurem chromsaurem Kali, bestimmt.

Erste Substanz	0,844 Gr.	= Wasser		0,410
Kohlensäure	1,112,	od. Kohlenstoff		0,303.
Zweite Substanz	0,897 —	= Wasser		0,447
Kohlensäure	1,180,	od. Kohlenstoff		0,3217.
Dritte Substanz	0,876 —	= Wasser		0,436
Kohlensäure	1,166,	od. Kohlenstoff		0,318.
Vierte Substanz	0,560 —	= Wasser		0,275
Kohlensäure	0,752,	od. Kohlenstoff		0,205.

Oder:	1.	2.	3.	4.
Wasser	48,6	49,8	49,77	49,2
Kohlensäure	35,8	35,8	36,3	36,6.

Diese Zahlen stimmen mit folgender Formel überein:

Kohlenstoff	24 At.	1800	36,1
Wasser	22 —	2474	49,6
Kalk	2 —	712	14,3
		4986	100,0.

Verbindung des Zuckers mit Bleioxyd.

Es schien mir ganz überflüssig, die Analyse der Verbindung des Rohrzuckers mit Bleioxyd zu wiederholen. Sie bietet nicht die nämlichen Schwierigkeiten des Verfahrens wie die vorigen dar, und ich habe keinen Grund, um an der Richtigkeit der von Péligot erhaltenen Resultate zu zweifeln. Dieser Chemiker hat 4 At. Bleioxyd und 1 At. wasserfreien Zukker erhalten. Ich werde jetzt eine Reihe von Versuchen geben, welche beweisen, dass die vieratomige Verbindung mehr Neigung hat, sich zu bilden, als die übrigen.

a) Ich habe in eine Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd eine Auflösung von Zucker mit 3 At. Kalk gegossen, in der Absicht, um eine dreibasische Verbindung mit Blei zu erhalten. Der Niederschlag, der sich sogleich beim Hineingiessen zeigte, löste sich beim Umrühren auf; ich goss weiter die Kalklösung hinzu, bis der gebildete Niederschlag sich nicht mehr löste; ich entfernte die Trübung der Flüssigkeit durch einige Tropfen Bleizucker.

Die Flüssigkeit wurde nun durch Alkohol niedergeschlagen und der Niederschlag gesammelt und bei 100° getrocknet. Er gab bei der Analyse 59,5 Bleioxyd, das ist die Zusammensetzung der vierbasischen Bleiverbindung.

b) Ich machte einen dem vorhergehenden ähnlichen Niederschlag, aber ich liess ihn bis zu dem Puncte kommen, wo der Kalkzucker aufhörte, einen Niederschlag mit Bleizucker zu geben (ein Ueberschuss an Kalkzucker würde Alles wieder aufgelöst haben).

Der gewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag gab 58,6 Bleioxyd. Dies wäre ebenfalls eine vierbasische Verbindung mit Blei.

c) Ich goss eine zweibasische Verbindung des Zuckers mit Kalk in eine Auflösung von Bleiessig, bis kein Niederschlag mehr entstand. Ich wusch und sammelte denselben nach dem Trocknen bei 100° und analysirte ihn, wo er 59 p.C. Bleioxyd gab.

Also hat der durch die Verbindung des Zuckers mit Kalk in verschiedenen Proportionen der Basen niedergeschlagene Bleizucker immer die nämliche Verbindung geliefert, nämlich die, welche 4 At. Bleioxyd enthält.

Verbindung des Zuckers mit Natron.

Giesst man eine concentrirte Auflösung von Natron oder Kali in eine Auflösung des Zuckers in Alkohol, so entsteht ein dicker Niederschlag, welcher noch mehr an Consistenz gewinnt, wenn man ihn von Neuem mit Alkohol behandelt. Das Product ist eine Verbindung des Zuckers mit Natron oder Kali, welche man trocknen kann, sei es im luftleeren Raume, sei es mit Hülfe der Wärme in einem von Kohlensäure befreiten Luftstrome. Brendecke hat allein eine Analyse zu geben versucht. Er hat folgende Eigenthümlichkeiten dieser Verbindung gefunden.

Sie wird theilweise durch Kohlensäure zersetzt, welche nur schwierig die letzten Theile des Alkali's abscheidet; sie ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, in Alkohol kaum, sie löst sich dagegen mit Leichtigkeit in einer Auflösung von Zucker in Alkohol. Eine Wärme von 110° reicht hin, um eine Zersetzung der Verbindung, welche sich braun färbt, beginnen zu lassen.

Brendecke hat in der Verbindung mit Kali 12,6 p.C. Kali gefunden und in der mit Natron 8,2 p.C. Natron. Er hat hieraus geschlossen, dass diese Verbindung aus 1 At. Basis und 2 At. wasserfreiem Zucker besteht. Dieser von Brendecke angenommene wasserfreie Zucker hat die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$, Atomgewicht 2043,04. Diese Resultate scheinen sehr zweifelhaft, wenn man bedenkt, dass die Zusammensetzung des wasserfreien Zuckers vielmehr $C_{12}H_{18}O_9$ ist und dass es wenig wahrscheinlich ist, dass das alkalische Oxyd mit dem Zucker, ohne selbst Wasser zurückzuhalten, sich verbände. Wenn man

vom Zucker das Atom Wasser, welches Brendecke ihm giebt, wegnimmt, so hat man eine von diesen beiden Verbindungen:

$$2(C_{12}H_{18}O_9)+1\begin{cases}KO, H_2O\\ H_2O,\end{cases}$$

oder

$$2(C_{12}H_{18}O_9)+\begin{cases}KO\\ 2H_2O,\end{cases}$$

wovon weder die eine noch die andere mit der bekannten Zusammensetzung der anderen Zuckerverbindungen stimmt.

Ich habe es nicht für möglich gehalten, die Zahl der Wasseratome in diesen Verbindungen genau bestimmen zu können, die man nur mit Schwierigkeit im reinen Zustande erhält, und die zu zerfliesslich sind, als dass man versichert sein könnte, sie in einem vollkommen trocknen Zustande zu analysiren. Ich habe mich mit der Untersuchung begnügt, ob sie in der That nur ½ At. Basis enthielten. Ich untersuchte die Verbindung mit Natron, nachdem sie in einem von Kohlensäure befreiten Luftstrome bei einer Temperatur von 100° getrocknet worden war. Ich habe nicht die absoluten Mengen des Kohlenstoffes, Wassers und des Kali's bestimmt, sondern das Verhältniss des Kali's zum Kohlenstoffe.

0,677 Gr. der Verbindung des Zuckers mit Natron wurden in einer Mischung von Quecksilberoxyd und zweifachchromsaurem Kali verbrannt; sie gaben 0,880 Kohlensäure oder 240 Gr. = 35,4 p.C. Kohlenstoff.

0,7 Gr. derselben Verbindung mit Natron gaben 0,118 schwefelsaures Natron, welches 0,0517 Gr. oder 7,385 p.C. Natron enthält.

Das Natron steht also zum Kohlenstoffe im Verhältnisse von 7,385 zu 35,4, oder 1 zu 4,79. Eine Verbindung, welche nur ½ At. Natron enthielte, gäbe das Verhältniss von 1:4,6.

Bestimmung des Aequivalents vom Zucker.

Die Verhältnisse, in welchen sich der Zucker mit den Basen verbindet, führen zu diesen Folgerungen: Das Aequivalent des Zuckers enthält 12 oder 24 Aeq. Kohlenstoff. Die erste dieser Verbindungen wurde seit langer Zeit von den Chemikern allein angenommen, Liebig hat sie ebenfalls in seinem *Handbuche der Chemie* beibehalten; die zweite zog Péligot vor, welcher sich auf die Zusammensetzung (die etwas ungewiss ist) der Ver-

bindung des Rohrzuckers mit Chlornatrium stützte. Die Resultate, welche ich in dieser Abhandlung mittheile, sind für die letztere Hypothese günstiger; sie geben folgende Reihe:

Wasserfreier Zucker $C_{24}H_{36}O_{18}$=Zu,

krystallisirter — — — =Zu+4aq.,

Zucker mit 4 At. Bleioxyd — — =Zu+4PbO,

Zucker mit 3 At. Kalk — — =Zu+$\begin{cases}3(CaO+H_2O)\\1aq.,\end{cases}$

Zucker mit 2 At. Kalk — — =Zu+$\begin{cases}2(CaO+H_2O)\\2aq.,\end{cases}$

Zucker mit 2 At. Baryt — — =Zu+$\begin{cases}2(BaO+H_2O)\\2aq.,\end{cases}$

Zucker mit Kali — — =Zu+KO, wahrscheinlich

Zu+$\begin{cases}(KO,H_2O)\\3aq.,\end{cases}$

Zucker mit Natron — — =Zu+NaO, wahrscheinlich

=Zu+$\begin{cases}(NaO,H_2O)\\3aq.,\end{cases}$

Zucker mit Chlornatrium — — =Zu+$\begin{cases}NaCl_2\\3aq.\end{cases}$

Es ist merkwürdig, dass, während das Bleioxyd alles basische Wasser aus dem Zucker vertreibt und zu der Formel $C_{24}H_{36}O_{18}$ führt, die Verbindungen mit den alkalischen Oxyden dagegen alles Wasser, welches der krystallisirte Zucker enthält, beibehalten und eben so gut durch Verbindungen des krystallisirten Zuckers mit den Basen, als durch die vorhergehende Reihe von Formeln ausgedrückt werden können, welcher zu Gunsten man wiederum annehmen könnte, dass die Verwandtschaft des Zuckers nicht mächtig genug sei, um die alkalischen Basen vom Hydrat zu befreien, und dass es Hydrate und nicht Oxyde sind, welche in die Verbindung eingehen. Diese letztere Hypothese wird unterstützt durch das Verhältniss der Verbindung des Zuckers mit Bleioxyd und mit Chlornatrium.

Die betrachteten Thatsachen können eben so gut in der innern Natur der Molecüle und in anderen Einwirkungen liegen, als die verschiedentlich reducirbaren Oxyde Einfluss auf sie haben können. Wir kennen noch nicht die Thatsachen, welche uns über diesen Gegenstand aufklären könnten. Ich gebe der durch Péligot unterstützten Hypothese aus dem Grunde

allein den Vorzug, weil die erhaltenen Resultate durch eine einfache und natürliche Theorie zusammengehalten werden, was mehr werth ist, als sie durch eine neue Theorie, die nicht mehr Vortheile darbietet, umzustellen.

Kurz, ich bin dazu gelangt, die Resultate der Arbeit von Péligot über die Zusammensetzung des Zuckers zu bestätigen. Ich habe das Aequivalent dieses Körpers so, wie er es bestimmt hat, angenommen, aber ich liess zugleich die Ursachen der Unbestimmtheit, welche durch seine Arbeit entstand, verschwinden, und ich habe die Resultate auf neue und sichrere Zahlen gestützt, als die sind, deren er sich bedient hat.

Man hat bemerken können, dass in der ganzen Abhandlung der Ausdruck Saccharat (Zuckersalz) von mir vermieden worden ist, während Péligot ihn anwendet, um die Verbindung des Zuckers mit den Basen zu bestimmen. Einer der wichtigsten Gründe, welche man gegen diese Anwendung anführen könnte, ist, dass der Ausdruck Zuckersäure (*Acide sacharique*) in der Wissenschaft schon angenommen worden ist, um einen vom Zucker ganz verschiedenen Körper zu bezeichnen, nämlich die Säure, welche bei der Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure entsteht. Diess ist eine Säure von entschiedenen Eigenschaften, welche mit den Basen Verbindungen eingeht, die ohne Zweifel unter die Salze gehören. Der Zucker steht auf der Grenze der indifferenten Körper, seine Rolle ist in den Verbindungen noch nicht genau ausgesprochen; das Verhältniss seiner Verbindungen scheint mir deutlich und passend durch die Nomenclatur, deren ich mich bedient habe, ausgedrückt zu sein.

XCVIII.

Krystallisirtes Rose'sches Metall.

Aus einer 120 Pfd. schweren Menge von leichtflüssigem Rose'schen Metalle, welches aus 2 Th. Blei, 3 Th. Zinn und 5 Th. Wismuth zusammengeschmolzen war, krystallisirten beim Erkalten ziemlich deutliche Krystalle heraus, deren Schmelzpunct noch unter 100° lag. Der Hr. Artillerie-Lieutenant v. Loebell

analysirte die Verbindung in meinem Laboratorio und fand sie zusammengesetzt aus:

15,76	Th.	Zinn,
26,56	—	Blei,
57,68	—	Wismuth
100,00.		

Diess stimmt fast genau mit der stöchiometrischen Proportion Sn, Pb, Bi_3 überein. Diese giebt:

Sn	= 15,6
Pb	= 27,7
Bi_3	= 56,7
100,0.	

Die Mischung ist nicht dem gewöhnlichen Rose'schen Metalle vorzuziehen, da sie sich noch leichter in höherer Temperatur zu oxydiren scheint als dieses. R. F. Md.

XCIX.

Literarische Nachweisungen.

Ann. der Chemie u. Pharm. Von Wöhler u. Liebig. April 1842.

Untersuchungen üb. die Kakodylreihe. Von R. Bunsen. (Fortsetzung.)
Ueber die in der Butter enthaltenen Fette und fetten Säuren. Von Bromeis.
Notiz über das Verhalten der fetten Körper gegen braunes Bleisuperoxyd. Von Demselben.
Analyse des Mineralwassers von Geilnau. Von J. Liebig.
Notiz über einige chromsaure Salze. Von H. Kopp.
Neues Platinsalz.
Schwefelsaures Eisenoxyd-Chinin.

Dieselben. Mai 1842.

Die Schnellessigfabrication etc., beurtheilt von Knapp.
Beitrag zur Kenntniss des Cerium's. Von Beringer.
Chemische Untersuchung des Neubrunnens zu Homburg v. d. H. Von J. Liebig.
Ueber die einfachen und doppelten Cyanverbindungen des Goldes. Von Himly.
Ueber einige Ferrocyanverbindungen. Von Posselt.
Beiträge zur patholog. Chemie. Von Scheerer.
Ueber die Naphtalinsäure. Von Marignac.

Ueber eine eigenthümliche flüchtige Säure in d. Angelicawurzel. Von *Buchner jun.*

Dieselben. Juni 1842.

Ueber die Zusammensetzung u. Destillat. des Wallraths, so wie über seine Oxydation durch Salpetersäure. Von *Laurence Smith.*

Chem. Untersuchung der Kockelskörner. Von *Francis.*

Untersuchungen über den Harn. Von *Scharling.*

Ueber die Ernährung der Pflanzen. Von *Saussure.*

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung. Von *J. Liebig.*

Ueber Schleiden's vermeintliche Verwandlung der Holzfaser in Amylon. Von *J. Liebig.*

Untersuchungen über die organ. Basen. Von *Ch. Gerhardt.*

Zusammensetzung des Coniins. Von *Ortigosa.*

Ueber ein neues Platinoxydul-Doppelsalz. Von *Litton u. Schnedermann.*

Ueber die Cyanverbindungen des Goldes. Von *Himly.* (Fortsetzung.)

Notizen (Vorkommen des Selens; Unterscheidung von Zink u. Mangan in Flüssigkeiten, welche Ammoniaksalze enthalten; Auffindung des Arsens). Von *Otto.*

Bemerkungen zu ein. Briefe des Hrn. Laurent etc. Von *J. Liebig.* (Würdigung einiger Prioritätsansprüche des Hrn. Laurent.)

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff. 1842. No. 5.

Ueber die Schwefelcyanmetalle. Von *Meitzendorff.*

Ueber die in Wasser schwerlöslichen und unlöslichen Modificationen des schwefelsauren Kali-Chromoxyds. Von *Hertwig.*

Ueber das Beryllium und dessen Verbindungen. Von *Awdejew.*

Berichtigung eines Aufsatzes über das Atomgewicht des Urans etc. Von *Rammelsberg.*

Dieselben. No. 6.

Beiträge zur Kenntniss der unterschwefligsauren Salze. Von *Rammelsberg.*

Repertorium der Pharm. Von Buchner. Bd. XXVII. Heft 1.

Untersuchung der Salzsoole und Mutterlauge von Rosenheim. Von *Buchner jun.*

Guss und Druck von Friedrich Nies in Leipzig.